



Chiralité hélicoïdale (supra)moléculaire dans les tetrathiafulualènes

Caroline Melan

► To cite this version:

Caroline Melan. Chiralité hélicoïdale (supra)moléculaire dans les tetrathiafulualènes. Autre. Université d'Angers, 2015. Français. NNT : 2015ANGE0016 . tel-01304642

HAL Id: tel-01304642

<https://theses.hal.science/tel-01304642>

Submitted on 20 Apr 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Caroline MELAN

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université d'Angers
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Organique et Chimie des Matériaux

Unité de recherche : MOLTECH-Anjou – UMR 6200
Université d'Angers

Soutenue le 01 octobre 2015

Thèse N° : 1486

Chiralité hélicoïdale (supra)moléculaire dans les tétrathiafulvalènes (TTF)

JURY

Rapporteurs : **Olivier MAURY**, Directeur de recherche, ENS Lyon
Marc FOURMIGUÉ, Directeur de recherche, Université de Rennes 1

Examineurs : **Ron NAAMAN**, Professeur, Weizmann Institut, Israël
Marc SALLÉ, Professeur, Université d'Angers
Nicolas VANTHUYNE, Ingénieur de recherche, Université d'Aix-Marseille

Directeur de Thèse : **Narcis AVARVARI**, Directeur de recherche, Université d'Angers

Table des Matières

Introduction générale.....	7
-----------------------------------	----------

Chapitre 1 : Les TTF et la chiralité

I. Le tétrathiafulvalène (TTF)	11
1. Le motif TTF	11
2. Historique des découvertes.....	12
3. Applications	14
II. La chiralité	16
1. Définition	16
2. Types de chiralité.....	16
3. Méthodes de caractérisation de la chiralité	18
a) Rotation optique.....	19
b) Dichroïsme circulaire	20
III. Les TTF chiraux.....	22
1. Intérêts.....	22
2. Les TTF chiraux.....	25
a) Chiralité ponctuelle	25
b) Chiralité axiale.....	26
c) Chiralité hélicoïdale.....	28
3. Sels conducteurs de TTF avec des anions chiraux	28
4. Sels conducteurs de TTF obtenus dans des solvants chiraux	29

Chapitre 2 : Les TTF-hélicènes

I. Les hélicènes.....	35
1. Le motif hélicène.....	35
2. Synthèse des hélicènes	36
3. Applications	38
II. TTF-Hélicène.....	41
1. Objectifs visés.....	41
2. Les TTF-H4	41

a) Synthèse des molécules cibles 1 et 2	42
b) Caractérisations.....	43
c) Structures Rayons X	45
3. TTF-pseudoH5	51
4. TTF-H6	52
5. BisTTF-Hélicène.....	54
a) Synthèse de la molécule cible BisTTF-H6.....	54
b) Structures Rayons X	55
c) BisTTF-H5	56
6. Conclusion	58
III. Étude théorique de la réaction de photocyclisation	59
1. Photocyclisation.....	60
a) Principe de la réaction.....	60
b) Conditions de la réaction.....	60
2. Résultats expérimentaux	61
3. Étude théorique.....	63
a) Littérature	63
b) Calculs effectués.....	64
c) Résultats	65

Chapitre 3 : Les molécules discotiques de symétrie 3

I. Molécules discotiques de symétrie 3	77
1. Molécules discotiques chirales	77
a) Le motif DABP	77
b) Cœur BTA-DABP.....	77
c) Molécules de symétrie 3 avec le cœur BTA-DABP	78
2. Molécules discotiques conductrices à base de TTF	86
3. Molécules cibles	89
a) Objectif	89
b) Résultats précédents.....	90

II. Les molécules de symétrie 3	92
1. Les C3-TTF	92
a) Synthèse	92
b) Résultats cœur benzène 56a-d	95
c) Résultats cœur triazine 58b	101
d) Résultats cœur benzène étendu 57b	103
2. Les C3 sans TTF	104
a) Synthèse	104
b) Spectres d'absorption	105
c) Étude par diffraction des rayons X des intermédiaires	106
d) Matériaux	110
3. Les C3 sans DABP	113
a) Littérature	113
b) Synthèse	115
4. Les C3 dissymétriques	116
a) Objectifs	116
b) Littérature	117
c) Synthèse	117
5. C3-Hélicène	118
a) Objectifs	118
b) Synthèse	119
c) Structures rayons X	121
Conclusion générale	125
 <i>Annexes</i>	
Annexes A : Partie expérimentale	129
Annexe B : Cristallographie	185
Annexe C : Calculs théoriques	227

Introduction Générale

Ce manuscrit présente les travaux réalisés au cours de cette thèse sur la chimie du tétrathiafulvalène (TTF). Deux axes principaux ont été étudiés : des molécules hélicoïdales à base de TTF-hélicènes et des assemblages supramoléculaires hélicoïdaux constitués de plateformes discotiques de symétrie 3 contenant des TTF.

Le premier chapitre s'articule en trois temps : tout d'abord il s'intéresse au tétrathiafulvalène en présentant ses caractéristiques principales ainsi que ses applications en tant qu'unité électroactive et précurseur de matériaux conducteurs. Puis un bref rappel sur la notion de chiralité est effectué détaillant les différents types de chiralité possibles ainsi que diverses techniques de caractérisation de la chiralité. Enfin, l'association de la chiralité à l'unité TTF est exposée en présentant des exemples de TTF chiraux issus de la littérature et faisant appel à une association covalente de ces deux éléments ainsi qu'à une association non-covalente par le biais de sels de radicaux cations chiraux ou encore par l'utilisation de solvants chiraux.

Le deuxième chapitre s'intéresse aux TTF-hélicènes qui possèdent une chiralité hélicoïdale à l'échelle moléculaire. Il débute par une présentation du motif hélicène, de ses principales caractéristiques ainsi que par les différentes voies de synthèse de ce motif. La suite du chapitre expose la synthèse et la caractérisation des molécules de types TTF-hélicènes ainsi que la description du premier sel obtenu par électrocristallisation avec un de ces donneurs. Le chapitre se termine par une étude théorique de la réaction de photocyclisation qui permet de synthétiser le motif hélicène. Cette étude permet notamment de comprendre la régiosélectivité de cette réaction.

Le dernier chapitre est centré sur les molécules discotiques de symétrie 3 constituées de TTF qui forment des assemblages supramoléculaires hélicoïdaux. Dans un premier temps, l'état de l'art sur ces molécules discotiques capable de s'auto-assembler est exposé. L'intérêt des différentes parties qui constituent la molécule est présenté. Puis la synthèse, la caractérisation et les agrégats formés par ces molécules sont étudiés. Des variations au niveau de la constitution de ces molécules sont effectuées dans le but de mieux comprendre leur mécanisme d'agrégation.

Ce manuscrit est complété par trois annexes. L'annexe A contient le descriptif des synthèses effectuées ainsi que la caractérisation des molécules obtenues. L'annexe B donne les détails des structures obtenues par diffraction des rayons X. Enfin, l'annexe C complète l'étude théorique du chapitre 2 en présentant les résultats pour toutes les molécules étudiées.

Chapitre 1 :

Les TTF et la chiralité

I. Le tétrathiafulvalène (TTF)

1. Le motif TTF

Le tétrathiafulvalène (TTF) est un motif soufré riche en électrons de formule $C_6H_4S_4$ (Figure 1.1).

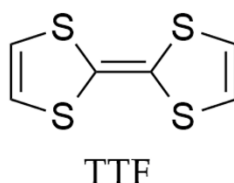


Figure 1.1 : La molécule de tétrathiafulvalène

L'intérêt de ce motif est sa capacité à céder un ou deux électrons de manière réversible. Le radical cation ($TTF^{\cdot+}$) et le di-cation (TTF^{2+}) ainsi formés sont stables car les cycles 1,3-dithiolium sont aromatiques et plans contrairement au TTF neutre qui est anti-aromatique et courbé. De plus, les potentiels d'oxydation sont bas (0,37 V pour le radical cation et 0,67 V pour le di-cation) rendant ces deux états facilement accessibles (Figure 1.2).

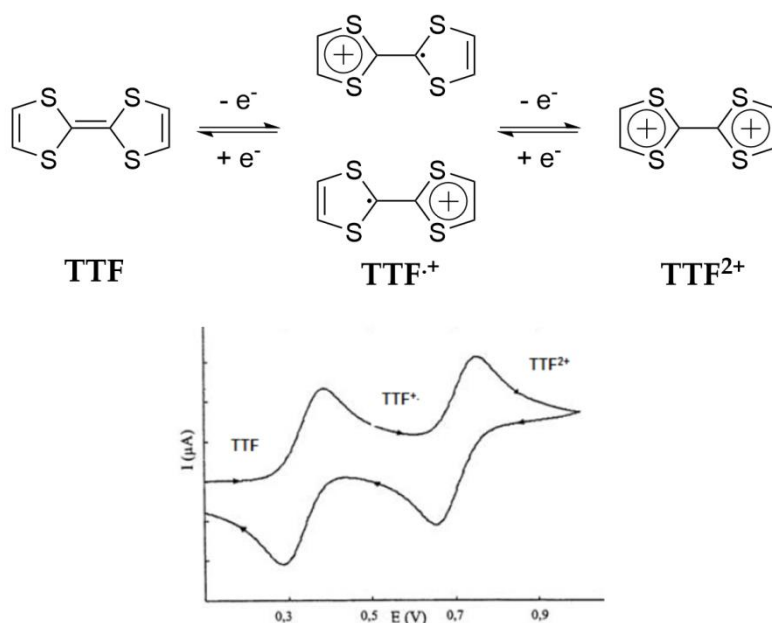


Figure 1.2 : États d'oxydation du TTF (haut) ;
Voltampérogramme du TTF (réf ECS, TBAPF₆ 0,1 M dans CH₃CN, 0,1 V/s) (bas)

Ces diverses caractéristiques font du TTF un excellent donneur d'électrons et donc un bon précurseur de conducteurs organiques dont les propriétés redox peuvent être modulées.

2. Historique des découvertes

Le premier TTF a été synthétisé en 1926 par Hurley et Smiles¹ mais ce n'est qu'à partir des années 70 qu'il commence à faire son apparition dans le domaine des matériaux. En effet, il est synthétisé en 1969 par Hünig qui s'intéresse à ses propriétés redox.²

Puis en 1970, Wudl obtient le premier radical cation stable de TTF³ qui conduit en 1972 à l'obtention du chlorure de TTF, premier semi-conducteur à base de TTF (TTF⁺. Cl⁻).⁴

Finalement, en 1973, le premier complexe à transfert de charge conducteur est obtenu en associant le TTF au tétracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ) formant ainsi le premier métal organique.⁵

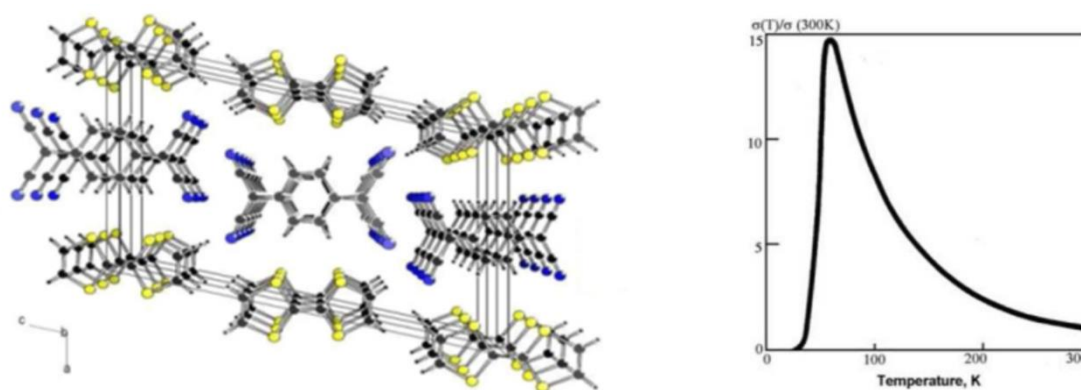


Figure 1.3 : Structure du complexe à transfert de charge TTF-TCNQ, empilement selon l'axe b (gauche)
Rapport entre σ et $\sigma(300K)$ du TTF-TCNQ en fonction de la température (droite)

La structure cristalline du complexe TTF-TCNQ présente des empilements séparés de donneurs et d'accepteurs. Le recouvrement orbitalaire dans chaque empilement donne lieu à des bandes d'énergie qui sont responsables de la conductivité. Celle-ci ne s'exprime que selon l'axe de l'empilement, donnant ainsi un caractère unidimensionnel à la conductivité ce qui explique la transition abrupte métal - isolant à basse température, à cause d'une transition de Peierls incommensurable (Figure 1.3).⁶

À partir de là, de nombreuses recherches sur le TTF ont visé à augmenter la dimensionnalité des matériaux obtenus pour pallier à cette limitation. Deux techniques ont principalement été mises en œuvre pour y parvenir.

Tout d'abord, les interactions latérales entre les empilements de donneurs peuvent être améliorées en augmentant la taille des atomes pour favoriser des interactions de Van der Waals plus fortes. Des dérivés à base de sélénium et de tellure⁷ à la place des soufres ont été synthétisés (Figure 1.4) : le tétrasélénafulvalène (TSF) a été obtenu pour la première fois en 1974 par Engel.⁸ Il a donné lieu à des sels conducteurs et supraconducteurs tel que le tétraméthyl-tétrasélénafulvalène perchlorate (TMTSF)₂ClO₄⁹ ou encore les (TMTSF)₂X avec X = PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, BF₄⁻, NO₃⁻.¹⁰ En ce

qui concerne le tétratellurafulvalène (TTeF), on retrouve le sel de TTeF-TCNQ,¹¹ mais aussi d'autres molécules comme par exemple l'hexaméthylène-tétratellurafulvalène (HMTTeF)¹² (Figure 1.4).

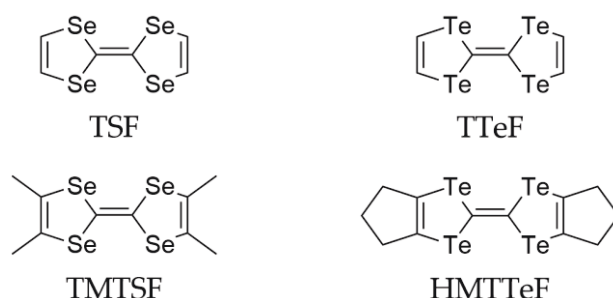


Figure 1.4 : Analogues de TTF à base de Sélénium (gauche) et de Tellure (droite)

L'ajout de fonctions latérales permet aussi d'augmenter ces interactions comme dans le cas le plus classique du bis(éthylènedithio)tétrathiafulvalène (BEDT-TTF). Ce dernier possède huit atomes de soufre qui participent à des interactions de Van der Waals latérales. Il a permis d'obtenir de nombreux sels tel que le κ -(BEDT-TTF)₂I₃ qui présente une conductivité quasi bidimensionnelle (Figure 1.5).¹³

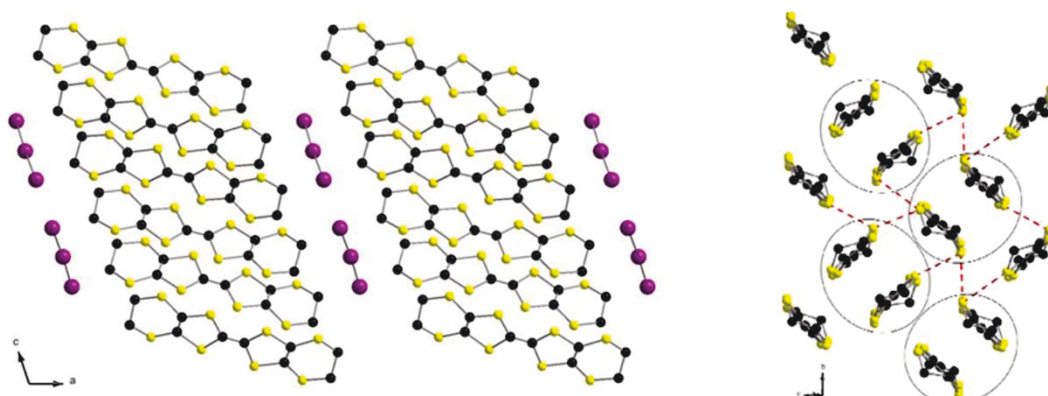


Figure 1.5 : Structure cristalline du κ -(BEDT-TTF)₂I₃ montrant les empilements donneurs-anions et les interactions quasi-bidimensionnelles entre les dimères de BEDT-TTF

La deuxième méthode consiste à augmenter la taille du système π . Cela peut s'obtenir soit en étendant la conjugaison du cœur électroactif donnant ce que l'on nomme des TTF étendus tels que les molécules **A**, **B** et **C**¹⁴ soit en multipliant le nombre de TTF en synthétisant des dimères de TTF tel **D** ou des TTF fusionnés tel **E**¹⁵ (Figure 1.6).

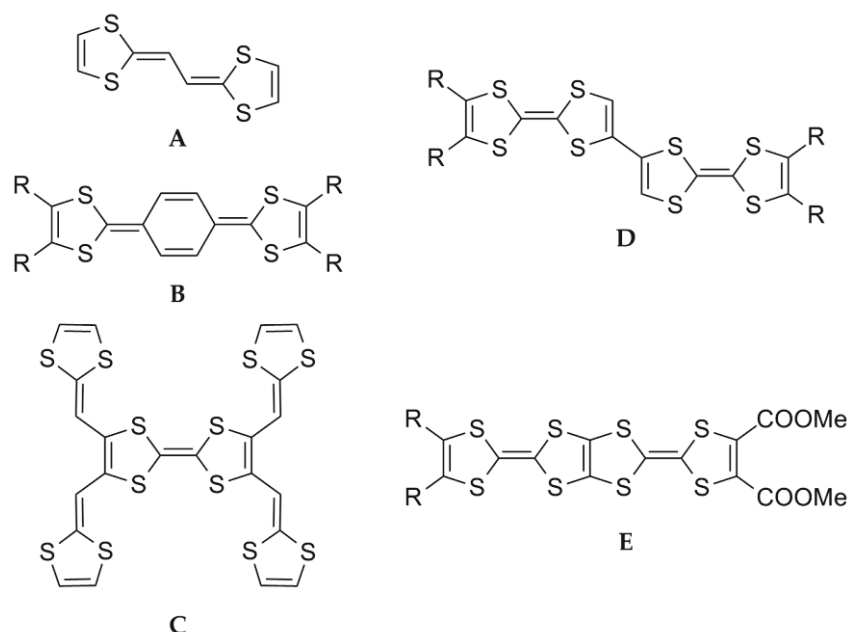


Figure 1.6 : Exemples de TTF étendu à gauche¹⁶, de TTF fusionné en bas à droite¹⁷ et dimère de TTF en haut à droite¹⁸

3. Applications

Au cours du temps, le TTF a attiré énormément d'attention de par l'intérêt de ses propriétés. Il a donc été utilisé pour des applications diverses et variées.

On trouve de nombreux exemples de matériaux conducteurs qui sont obtenus sous plusieurs formes : les monocristaux conducteurs sont les plus courants, car c'est sous cette forme que les meilleures valeurs de conductivité sont obtenues, mais on trouve aussi des films de Langmuir-Blodgett électroactifs¹⁹ ou encore des fibres conductrices.²⁰

La fonctionnalisation du TTF a permis d'élargir le champ d'action de cette unité électroactive menant ainsi à des utilisations variées du TTF en chimie supramoléculaire²¹ comme par exemple l'obtention de machines moléculaires **F**²² ou encore de sondes redox pour la reconnaissance moléculaire **H**²³. Le domaine de l'électronique moléculaire est aussi devenu accessible²⁴ avec l'élaboration de fils moléculaires commutables **G** (Figure 1.7).

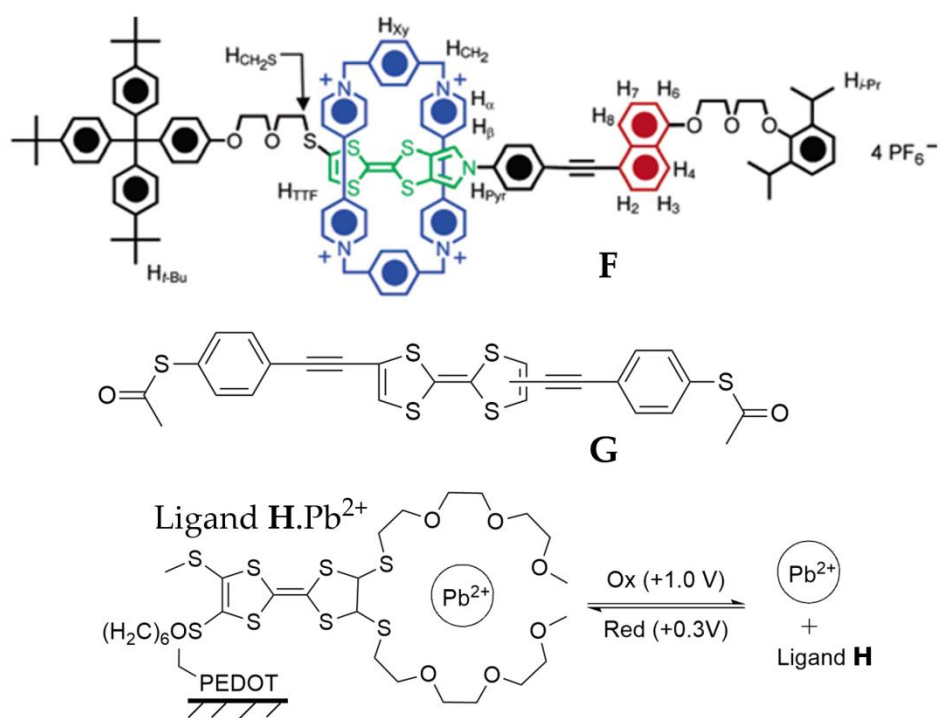


Figure 1.7 : Exemple de machine moléculaire²² en haut, de sonde redox²³ en bas et de fil moléculaire pour l'électronique organique²⁴ au centre

II. La chiralité

1. Définition

En chimie, une molécule est dite chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir c'est-à-dire si elle ne possède pas de symétrie intrinsèque. Ainsi, la molécule existe sous deux formes distinctes l'une de l'autre appelées énantiomères. Dans le cas contraire la molécule est dite achirale et n'existe que sous une forme. La plupart des propriétés des deux énantiomères sont égales mais les deux formes se distinguent entre autres par leur capacité à dévier la lumière polarisée de manière opposée. Cette différence permet de caractériser les deux formes par diverses méthodes qui seront décrites dans la partie II.3.²⁵

2. Types de chiralité

On peut définir plusieurs types d'éléments qui permettent de rendre une molécule chirale.

Le centre de chiralité ou centre asymétrique est le plus courant. La chiralité est ponctuelle et se situe au niveau d'un atome. L'exemple classique est celui du carbone tétraédrique avec quatre substituants différents. On peut voir sur la Figure 1.8 qu'après rotation les deux formes ne se superposent pas. Les deux formes sont nommées R (droite) ou S (gauche) selon les règles CIP.

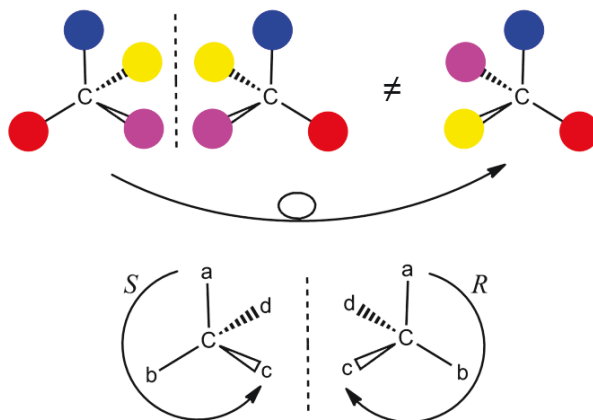


Figure 1.8 : Définition d'un carbone asymétrique et notation R/S

Tout atome présentant une structure tétraédrique induit une chiralité de la molécule mais les énantiomères ne sont pas toujours séparables notamment quand la barrière d'inversion entre les deux formes est faible comme dans le cas de l'azote. Le soufre dans les sulfoxydes est un autre exemple de centre de chiralité mais il est achiral dans les sulfones car il possède deux groupements identiques (Figure 1.9).

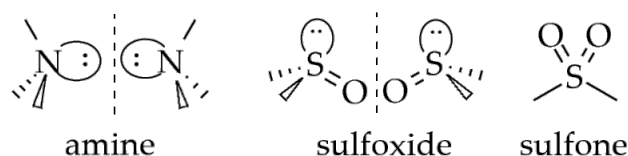


Figure 1.9 : Azote et soufre tétraédrique

La présence d'un axe de chiralité est la deuxième façon de rendre une molécule chirale. Typiquement, les allènes, les biphényles ou encore les spiranes sont des composés possédant un axe de chiralité (Figure 1.10). Ces molécules présentent l'équivalent d'un carbone tétraédrique. De plus, dans le cas des biphényles, c'est la gêne stérique due aux substituants qui induit la torsion et qui va favoriser la stabilité des deux formes énantiomères.

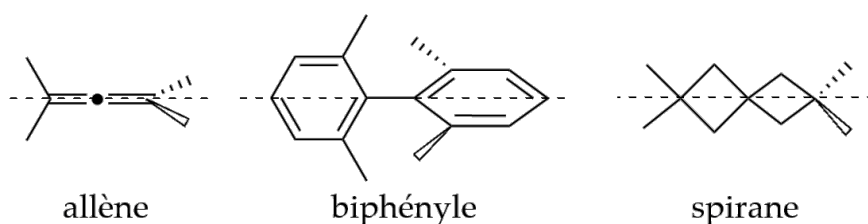


Figure 1.10 : Exemples de système à chiralité axiale

Dans le cas d'un axe de chiralité les deux énantiomères peuvent être notés *aR* et *aS*. Pour cela il faut regarder les substituants selon l'axe de chiralité, prendre les groupements les plus proches en premiers et rejoindre les plus éloignés pour définir le sens de chiralité. On peut aussi les nommer *M* (moins) et *P* (plus) mais dans ce cas le sens se définit en passant du groupement prioritaire le plus proche au plus éloigné (Figure 1.11). Ainsi, *aR* équivaut à *M* et *aS* à *P*.

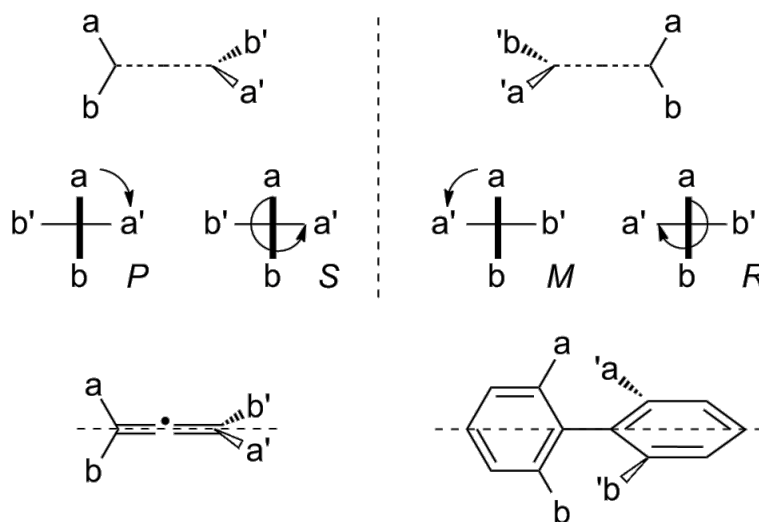


Figure 1.11 : Notation chiralité axiale

On peut aussi définir un plan de chiralité comme dans les cyclophanes (Figure 1.12). Les deux énantiomères seront alors notés *pR* (ou *P*) et *pS* (ou *M*).

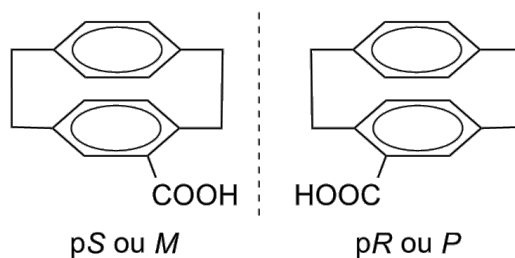


Figure 1.12 : Notation chiralité planaire

Enfin, l'hélicité est une autre façon d'induire de la chiralité. En effet, on peut définir une hélice gauche qui sera notée *M* et une hélice droite notée *P* énantiomère l'une de l'autre. Pour déterminer le sens de l'hélicité, il faut se placer selon l'axe de l'hélice et regarder dans quel sens on tourne en allant du plus proche au plus loin. Le sens horaire donne l'hélice *P* et le sens anti-horaire l'hélice *M* (Figure 1.13).

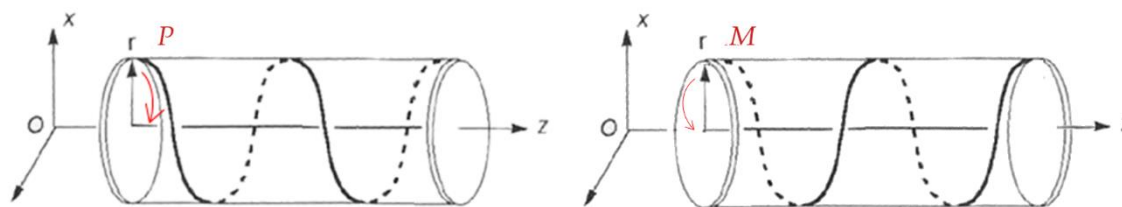


Figure 1.13 : Notation chiralité hélicoïdale

Les hélicènes représentent un exemple typique de molécule hélicoïdale. À partir de cinq cycles ils ne sont plus plans de par l'encombrement stérique entre les cycles terminaux. Ainsi ils adoptent une configuration hélicoïdale qui leur confère une chiralité intrinsèque (Figure 1.14).

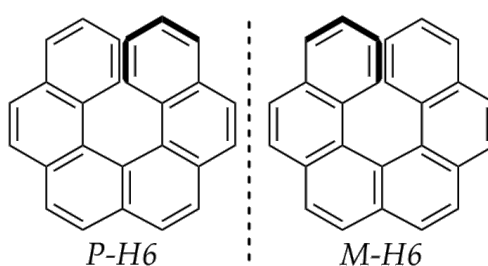


Figure 1.14 : Exemple de chiralité hélicoïdale

3. Méthodes de caractérisation de la chiralité

Aujourd'hui, il existe des méthodes variées pour caractériser les propriétés chiroptiques des molécules chirales. Ces méthodes chiroptiques sont des spectroscopies qui utilisent des rayonnements polarisés linéairement ou circulairement. Le principe repose sur la capacité d'une molécule chirale à faire tourner le plan de la lumière polarisée. La réponse des deux énantiomères par l'une

de ces méthodes est toujours opposée, c'est-à-dire que chaque énantiomère fait tourner le plan dans un sens opposé.

Les méthodes les plus classiques sont le pouvoir rotatoire et la dispersion rotatoire optique, le dichroïsme circulaire (CD), le dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD) et l'activité optique Raman (OAR), la luminescence polarisée circulairement (CPL). Toutes ces méthodes ne seront pas décrites ici.

a) Pouvoir rotatoire

Le pouvoir rotatoire est mesuré à l'aide d'un polarimètre et est noté α . Une lumière polarisée linéairement traverse la substance chirale qui fait tourner le plan de la lumière linéaire qui ressort déviée d'un angle α . L'angle est positif si la rotation se fait dans le sens horaire vers l'observateur et la substance est dite dextrogyre, à l'inverse l'angle est négatif si la rotation se fait dans le sens antihoraire et la substance est dite lévogyre.

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ a été défini de manière à pouvoir quantifier le pouvoir rotatoire des molécules chirales. Il est défini par la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha] \cdot l \cdot c$$

α en deg

$[\alpha]$ en 10^{-1} deg.cm².g⁻¹

l longueur de la cuve en dm

c concentration de la solution en g.cm⁻³

Il dépend de plusieurs facteurs tels que la température T , la longueur d'onde λ utilisée (communément celle de la raie D du sodium à 589,3 nm), la concentration C et le solvant utilisé.

On définit aussi le pouvoir rotatoire molaire $[\phi]$ qui permet de comparer les molécules en tenant compte de leur masse molaire.

$$[\phi] = [\alpha] \cdot M/100$$

$[\phi]$ en 10^{-3} deg.cm².mol⁻¹

M masse molaire de la substance en g.mol⁻¹

Par exemple, pour le (+)-hexahélicène (H6), Newman²⁶ obtient :

$[\alpha] = + 3750$ ($T = 25$ °C, raie D sodium, $C = 5,4 \cdot 10^{-3}$ M, chloroforme), soit $[\phi] = + 12315$

Pour le (-)-hexahélicène, on obtient : ²⁵

$[\alpha] = - 3640$ ($T = 25$ °C, raie D sodium, chloroforme), soit $[\phi] = - 11939$

Les valeurs du pouvoir rotatoire du H6 sont très élevées, c'est une des caractéristiques des hélicènes.

b) Dichroïsme circulaire

Le dichroïsme circulaire est une spectroscopie d'absorption qui mesure la différence d'absorption entre la lumière polarisée circulairement gauche (LPCG) et la lumière polarisée circulairement droite (LPCD). On distingue deux méthodes selon la région d'absorption de la molécule :

- Le dichroïsme circulaire électronique (CD ou ECD), équivalent chiral de la spectroscopie UV, quand l'absorption a lieu dans l'UV-vis.
- Le dichroïsme circulaire vibrationnel (VCD), équivalent chiral de la spectroscopie IR, quand l'absorption a lieu dans l'IR.

La loi de Beer-Lambert appliquée au CD donne l'équation suivante :

$$\Delta A = \Delta \varepsilon \cdot l \cdot c$$

ΔA différence d'absorption mesurée

$\Delta \varepsilon$ différence de coefficient d'absorption molaire en $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

l longueur de la cuve en cm

c concentration de la solution en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Avec

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_G - \varepsilon_D$$

ε_G coefficient d'extinction molaire de la LPCG

ε_D coefficient d'extinction molaire de la LPCD

L'appareil de mesure va en réalité être sensible à l'ellipticité ψ engendrée par le passage du rayonnement dans la solution chirale. Cette ellipticité est reliée au $\Delta \varepsilon$ précédent par la relation suivante :

$$\psi = 3300 \cdot \Delta \varepsilon$$

Ainsi le spectre CD est la courbe du $\Delta \varepsilon$ en fonction de la longueur d'onde. Pour avoir une bande en CD il faut avoir une bande en UV et il faut que cette bande soit en plus sensible à la chiralité environnante. Les valeurs peuvent être positives ou négatives, et les courbes de deux énantiomères sont toujours opposées.

Un exemple classique est le spectre CD de l'hexahélicène qui présente deux bandes consécutives de signe opposé (Figure 1.15).²⁷

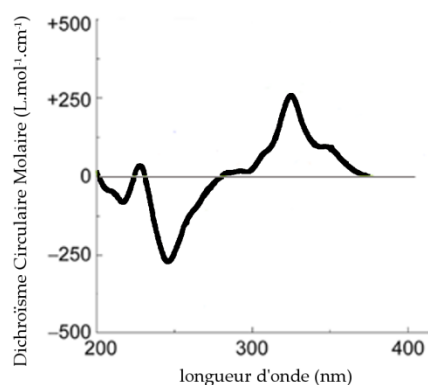


Figure 1.15 : Spectre CD de l'hexahélicène

En ce qui concerne le VCD, la mesure fonctionne sur le même principe que pour l'ECD. La différence se situe dans la difficulté de mesure bien plus importante car les fréquences observées sont petites et le $\Delta\epsilon$ mesuré est faible. Cette technique s'applique surtout aux petites molécules, elle est sensible à l'environnement et à la chiralité locale et peut donc donner une information structurale en trois dimensions. Elle permet dans certains cas de distinguer les conformations d'une molécule ce que ne fait pas l'ECD. Similairement à l'ECD, pour obtenir une bande en VCD il faut une bande en IR qui soit sensible à la chiralité environnante. La Figure 1.16 montre le spectre VCD des deux énantiomères de l'heptahélicène (H7).²⁸ Il présente de nombreux pics fins opposés pour les deux énantiomères.

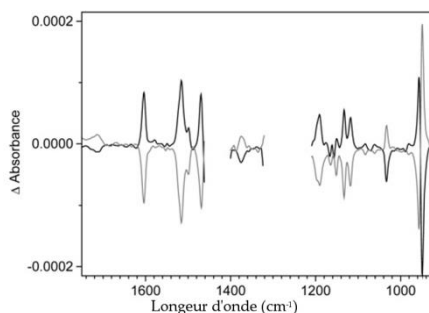


Figure 1.16 : Spectre VCD des deux énantiomères de l'heptahélicène
(parties manquantes correspondant à l'absorption du solvant)

III. Les TTF chiraux

1. Intérêts

L'obtention de TTF chiraux est motivée par l'intérêt que présente la combinaison des propriétés d'électroactivité du TTF avec les propriétés chiroptiques dues à la présence de chiralité. Plusieurs buts sont visés dans cette association.

L'un des objectifs principaux est la détection et la quantification de l'effet magnéto-chiral anisotrope électrique (eMChA). Cet effet représente la synergie entre la chiralité et la conductivité dans les propriétés de transport des conducteurs sous l'application d'un champ magnétique. L'effet est difficile à mesurer car très faible ce qui explique notamment le peu d'exemples connus à ce jour car la technologie pour le détecter est récente.

Le phénomène a tout d'abord été décrit par Rikken²⁹ avant d'être démontré expérimentalement pour des nanotubes de carbone par le même groupe.³⁰ Il est représenté par l'équation suivante :

$$R^{D/L}(\mathbf{I}, \mathbf{B}) = R_0(1 + \chi^{D/L} \mathbf{B} \cdot \mathbf{I} + \beta B^2)$$

\mathbf{I} courant à travers le conducteur

\mathbf{B} champ magnétique extérieur parallèle

β magnétorésistance longitudinale

$\chi^{D/L}$ représente le sens de la chiralité

Le terme $\chi^{D/L} \mathbf{B} \cdot \mathbf{I}$ est celui qui non nul démontre la présence de l'eMChA.

Dans le cas des TTF, on trouve un unique exemple, publié récemment dans le groupe, dans lequel l'eMChA a été mesuré avec succès. Le sel conducteur étudié dans cet exemple est le sel de perchlorate à valence mixte du donneur diméthyl-éthylènedithio-tétrathiafulvalène [(DM-EDT-TTF)₂ClO₄] sous ses deux formes énantiopures (R,R) et (S,S)³¹ (Figure 1.17). Les deux énantiomères ont la particularité de cristalliser dans des groupes énantiomorphes (P6₂22 pour le (S,S) et P6₄22 pour le (R,R)).

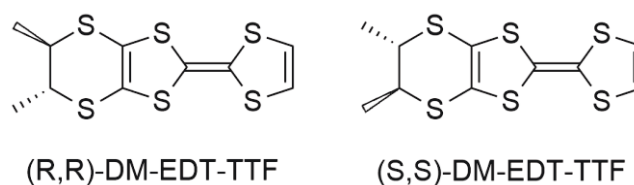


Figure 1.17 : Donneur ayant conduit à un sel présentant un eMChA

Un autre intérêt de cette combinaison de propriétés est la modulation redox des propriétés chiroptiques conduisant à l'obtention de commutateurs redox chiroptiques. En effet, le TTF présentant des propriétés redox modulables et réversibles, il permet d'étudier les propriétés chiroptiques de la molécule selon l'état

du TTF. Si ces propriétés diffèrent d'un état à l'autre, alors on obtient une sonde basée sur l'état d'oxydation et la chiralité de la molécule.

Un exemple à base de polymère de TTF a été publié par Amabilino.³² Il montre l'évolution du spectre de dichroïsme circulaire en fonction de l'état d'oxydation des TTF. Le polymère **I** utilisé est un isonitrile fonctionnalisé par un TTF (Figure 1.18).

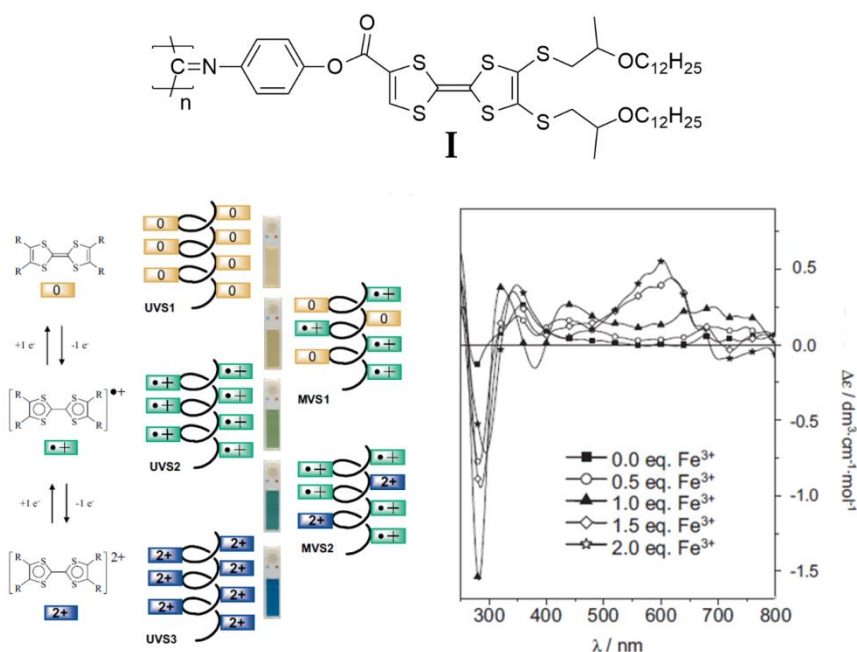


Figure 1.18 : Exemple de modulation redox de la chiralité : en haut le polymère utilisé, en bas à gauche la description des différents états redox, en bas à droite le spectre CD selon la quantité de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ajouté

Un autre exemple décrit, cette fois moléculaire, est à base du TTF-allène **J**³³. On peut voir, aussi bien sur le spectre UV que sur le spectre CD, que les trois espèces (neutre, dication et tétracation) présentent des propriétés chiroptiques bien différentes et qu'elles sont donc, par ce biais, différenciables (Figure 1.19).

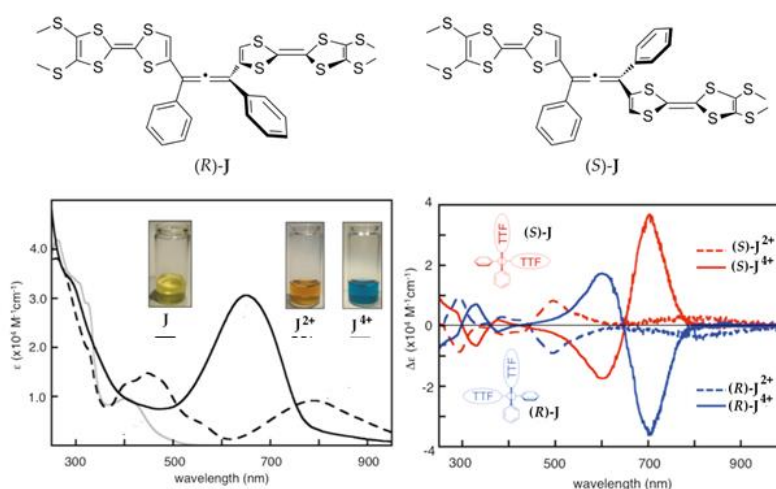


Figure 1.19 : En haut exemple de TTF-allène, en bas à gauche spectre UV des différents états de transition et en bas à droite spectre CD de ces états

Une autre façon d'étudier l'influence de la chiralité sur la conductivité revient à étudier l'influence du désordre sur cette dernière. En effet, l'agencement des molécules dans les cristaux racémiques est souvent moins ordonné que dans les cristaux énantiopurs de par la présence des deux énantiomères.

Cette différence d'ordre peut influencer les valeurs de conductivité comme cela a été montré pour une série de dérivés de tétrathiafulvalène-oxazoline (EDT-TTF-Ox) (Figure 1.20). Des sels de ce donneur associés avec l'anion AsF_6^- ont été obtenus pour la forme racémique, la forme (S) et la forme (R) ce qui a permis une comparaison de la conductivité. Cette dernière s'est avérée dix fois supérieure dans le cas des sels énantiopurs ($\sigma = 100 \text{ S/cm}$ pour les énantiopurs et $\sigma = 10 \text{ S/cm}$ pour le racémique).³⁴

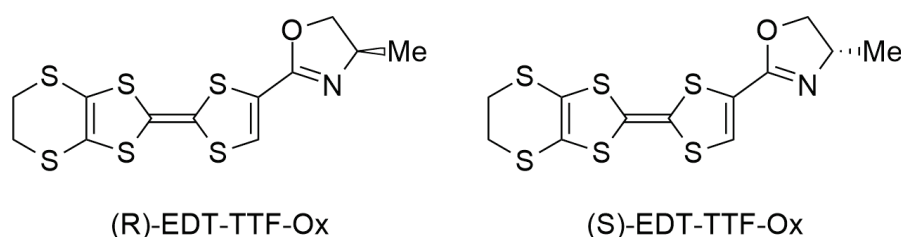


Figure 1.20 : Exemple de donneur utilisé pour étudier l'influence du désordre sur la conductivité

L'association de ces deux propriétés vise donc plusieurs objectifs et rentre dans la catégorie des matériaux moléculaires multifonctionnels. Ici, ce sont les matériaux conducteurs chiraux qui sont présentés mais d'autres combinaisons de propriétés sont possibles. Par exemple, la conductivité avec le magnétisme à partir d'un sel de BEDT-TTF avec un anion à base de fer pour apporter le magnétisme³⁵ ou encore une combinaison des trois (conductivité, chiralité et magnétisme) avec l'emploi d'un TTF chiral et d'un anion à base de rhénium³⁶ (Figure 1.21).

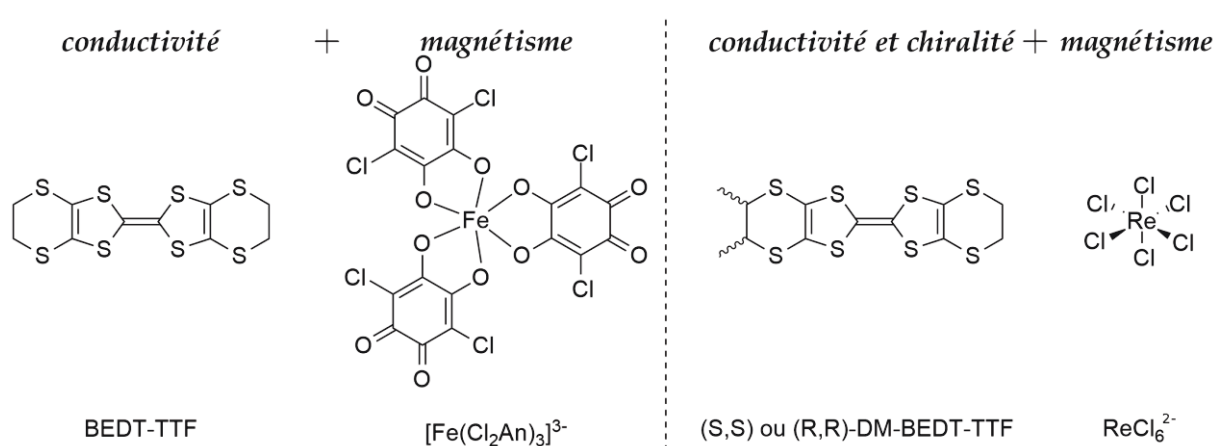


Figure 1.21 : Exemples de matériaux multifonctionnels : conducteur magnétique à gauche³⁵ et conducteur magnétique chiral à droite³⁶

L'obtention de matériaux conducteurs chiraux à base de TTF peut se faire de plusieurs manières. En effet, la chiralité peut être introduite de manière covalente directement sur le TTF. Elle peut aussi être ajoutée au niveau du sel conducteur par

l'emploi d'un anion chiral. Enfin, l'utilisation d'un solvant chiral peut conduire à la formation d'un sel chiral.

2. Les TTF chiraux

On trouve de nombreux TTF chiraux dans la littérature qui font appel à tous les types de chiralité qui ont été définis plus tôt.³⁷ Quelques exemples sont présentés ici.

a) Chiralité ponctuelle

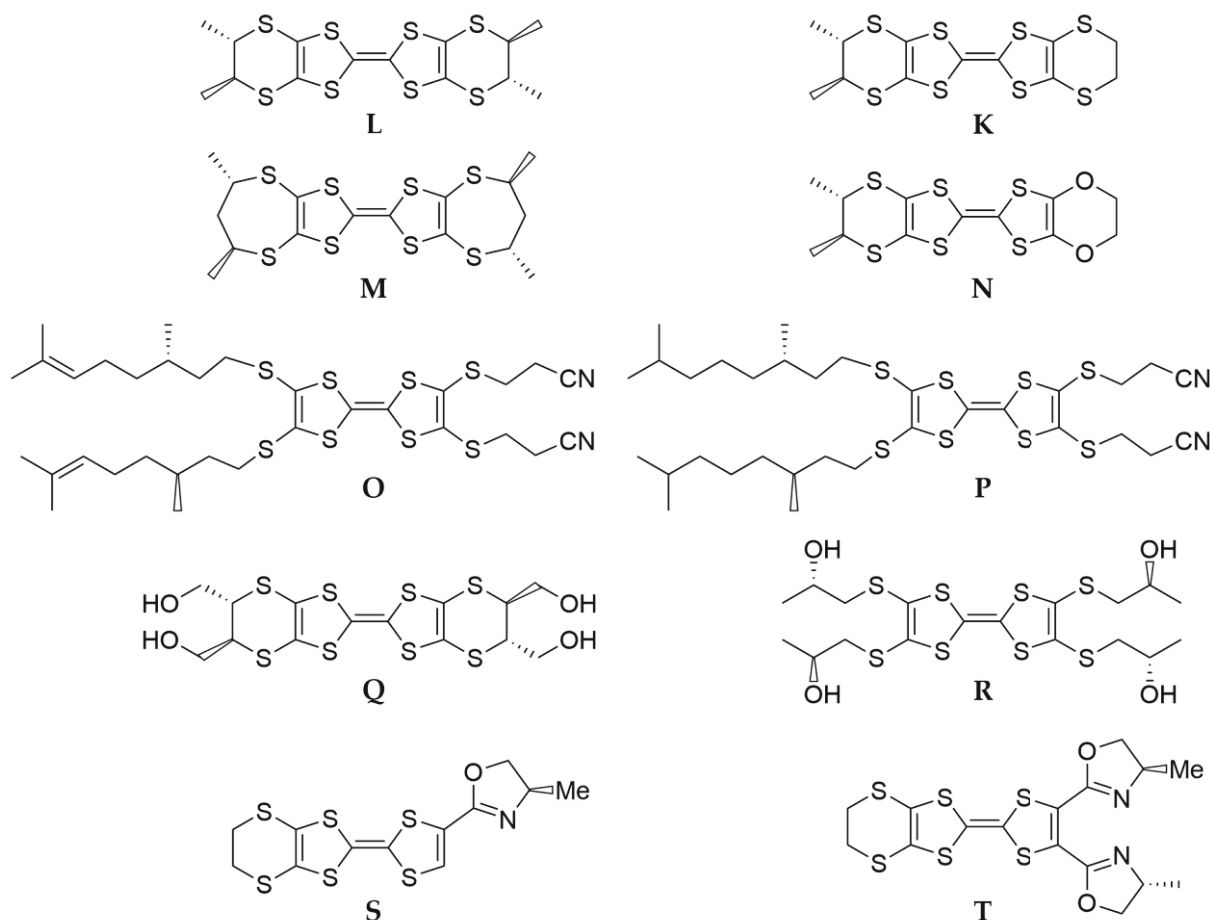


Figure 1.22 : Exemples de TTF à chiralité ponctuelle

Les TTF présentant des carbones asymétriques (Figure 1.22) sont souvent obtenus à partir du motif éthylène-dithio (EDT) ou bis(éthylène-dithio) (BEDT) car le pont éthylénique par substitution donne des carbones asymétriques.³⁸ Le premier d'entre eux obtenu sous sa forme énantiopure, le tétraméthyl-bis(éthylène-dithio)-TTF ou TM-BEDT-TTF **L**, a été synthétisé par Dunitz *et coll* par la méthode décrite dans le Schéma 1.1.³⁹

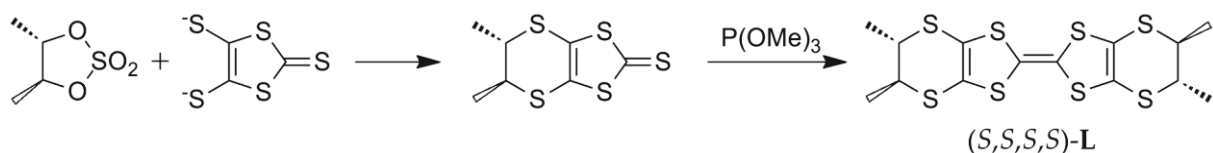


Schéma 1.1 : Synthèse du (S,S)-TM-BEDT-TTF

On trouve aussi des variations plus longues de ce pont **M**⁴⁰ ou encore des variantes avec des oxygènes à la place des soufres **N**⁴¹.

En dehors du BEDT, des TTF avec des chaînes ou des groupements chiraux ont été synthétisés. On peut nommer les chaînes citronellyle **O** et dihydro-citronellyle **P**⁴² ou encore des chaînes hydroxy **Q-R**⁴³. Le groupement oxazoline a aussi été utilisé pour faire des TTF chiraux avec un ou deux groupements fixés du même côté sur le TTF **S-T**^{34,44}.

En chiralité ponctuelle, il existe aussi un exemple de TTF avec un soufre asymétrique. Un des soufres du squelette BEDT-TTF est oxydé donnant lieu à un sulfoxyde chiral **U**⁴⁵ (Figure 1.23). Bien que ce dernier ne soit pas obtenu sous forme énantiopure, un excès énantiomérique de 74 % a été obtenu. De plus les deux énantiomères sont séparables par HPLC ce qui permet de les obtenir sous forme énantiopure.

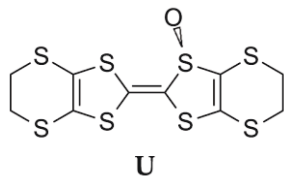


Figure 1.23 : TTF-sulfoxyde

La liste d'exemple ci-dessus n'étant bien entendu pas exhaustive, il existe plein d'autres TTF présentant une chiralité ponctuelle.

b) Chiralité axiale

On trouve aussi quelques exemples de TTF ayant une chiralité axiale (Figure 1.24).

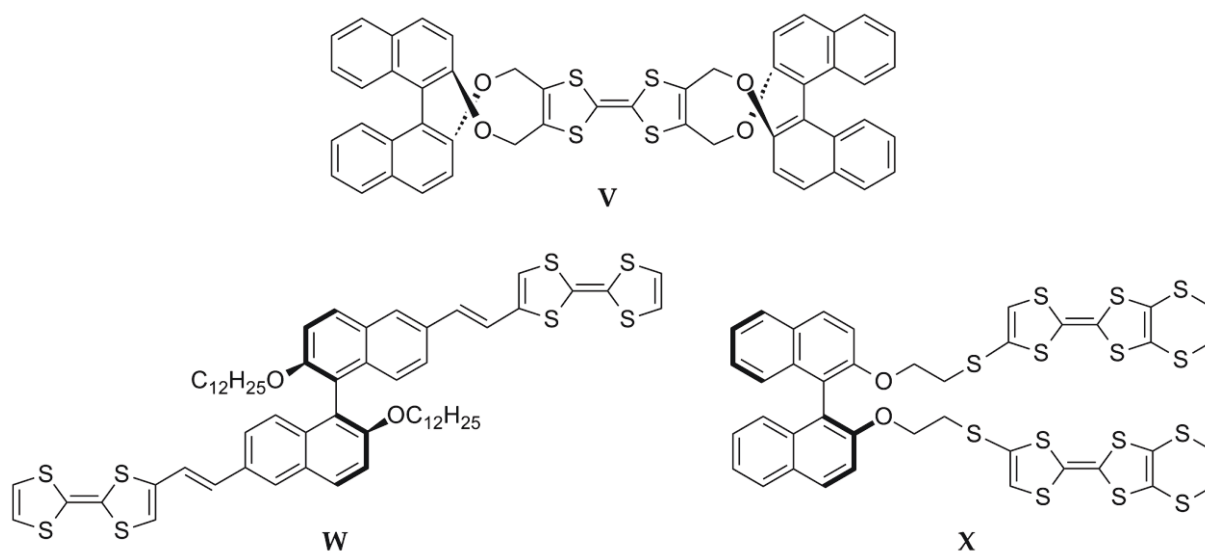


Figure 1.24 : Exemples de TTF à chiralité axiale

L'un des motifs permettant d'obtenir une chiralité axiale est le binaphtyle. Des molécules ont été synthétisées avec un TTF et deux binaphtyles **V**⁴⁶ ou un binaphtyle et deux TTF **W-X**⁴⁷ (Figure 1.24). Dans le cas de **V**⁴⁶, un fort signal en CD est détecté et la formation d'un radical-cation de dimère est observée ce qui est rare. Dans le cas de **X**^{47c}, la modulation des signaux UV et CD par redox est mise en évidence et reliée à la modification de l'angle dièdre du binaphtyle selon l'état d'oxydation (Figure 1.25).

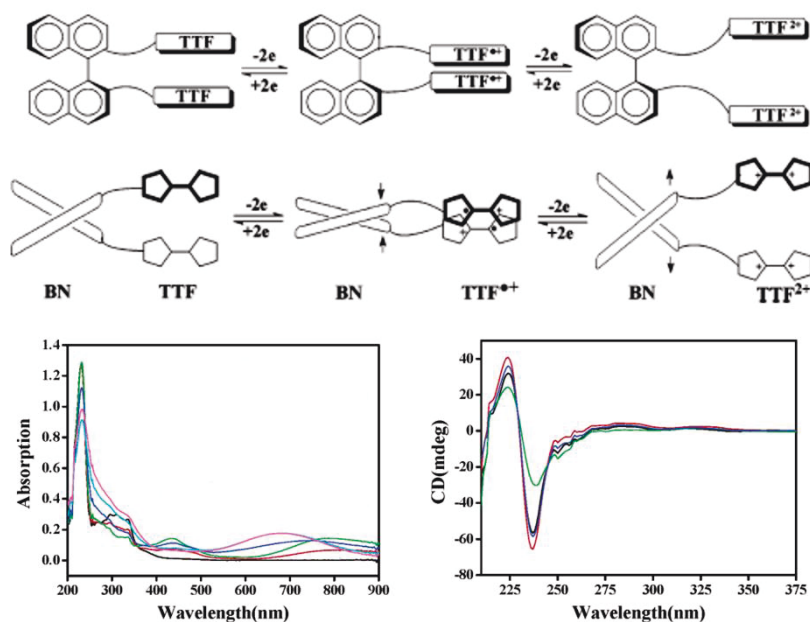


Figure 1.25 : En haut évolution de l'angle dièdre du binaphtyle en fonction de l'état d'oxydation des TTF, en bas évolution du spectre UV (gauche) et CD (droite) en fonction du nombre d'équivalents de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ c'est-à-dire en fonction de l'état d'oxydation des TTF (0 eq noir, 1 eq rouge, 2 eq vert, 3 eq bleu, 4 eq cyan, 10 eq rose)

Le motif allène présente lui aussi une chiralité axiale et a été combiné avec le TTF par Hasegawa et Mazaki.³³ Comme on peut le voir sur la Figure 1.19, la molécule **J** est

composée de deux TTF sur un allène. Comme discuté précédemment, la modulation des propriétés chiroptiques par redox est mise en évidence, démontrant l'obtention d'un commutateur chiroptique et donc une des utilités possibles de ces TTF chiraux.

c) Chiralité hélicoïdale

Pour terminer dans la catégorie des TTF liés de manière covalente à l'élément de chiralité, un exemple récent de chiralité hélicoïdale a été publié dans le groupe dans le cadre de la thèse de T. Biet.⁴⁸ Il s'agit d'un TTF associé à un hélicène, lequel, comme on l'a vu précédemment, possède une chiralité hélicoïdale intrinsèque (Figure 1.26).

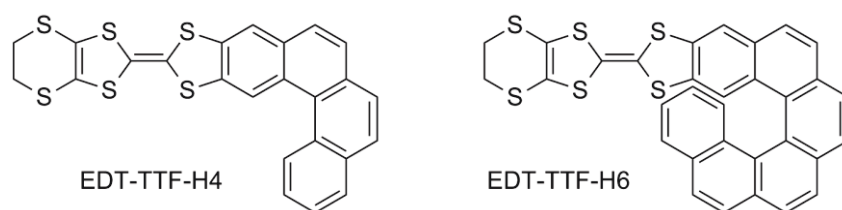


Figure 1.26 : Exemples de TTF à chiralité hélicoïdale

Là encore, il est mis en évidence la modulation des propriétés chiroptiques (spectres UV et CD) selon l'état redox du TTF conduisant à la formation d'un commutateur chiroptique.

3. Sels conducteurs de TTF avec des anions chiraux

On trouve de nombreux exemples de sels formés de BEDT-TTF avec un anion inorganique chiral. Malheureusement, dans la plupart des cas, l'anion chiral est sous forme racémique. Cependant, dans quelques cas, l'anion chiral est utilisé sous sa forme énantiopure (Figure 1.27). Cette méthode semble prometteuse d'autant plus qu'elle ne nécessite pas la synthèse de donneurs chiraux compliqués et que les anions chiraux disponibles sur le marché sont nombreux.

Coronado a obtenu des sels semi-conducteurs à base de complexes de tartrate énantiopur.⁴⁹ Il obtient un signal en dichroïsme circulaire non nul dans une région correspondant à l'absorption du BEDT-TTF montrant ainsi que la chiralité de l'anion inorganique est ressentie par la partie organique du matériau.

Scott a utilisé le ligand éthylènediaminedisuccinato (EDDS) sous forme énantiopure. Il a obtenu des sels semi-conducteurs à partir de complexes d'EDDS et de TTF ou TSF.⁵⁰ L'anion chiral influence l'arrangement des TTF qui adoptent un empilement en hélice.

Scott a aussi utilisé des ligands de type pyridinecarboxamide sous forme énantiopure qui ont donné lieu à des sels ne contenant pas d'empilement de TTF qui ne sont donc pas conducteurs.⁵¹

Martin, quant à lui, a choisi des complexes de type tris(oxalato)metallate qui, utilisés sous forme racémique ou énantiopure, donnent lieu à des sels conducteurs racémiques. Dans ce cas, la chiralité de l'anion n'est pas transmise au matériau.⁵²

Enfin, Fourmigué a utilisé un sel énantiopur de sulfonate de camphre associé à un TTF portant deux iodes, l'EDT-TTF-I₂. Des interactions intermoléculaires de type halogène sont observées entre le donneur et l'anion chiral au sein du sel conducteur obtenu ([EDT-TTF-I₂]₂(anion).H₂O). Le sel présente un caractère métallique, une forte conductivité et cristallise dans le groupe non-centrosymétrique P1.⁵³

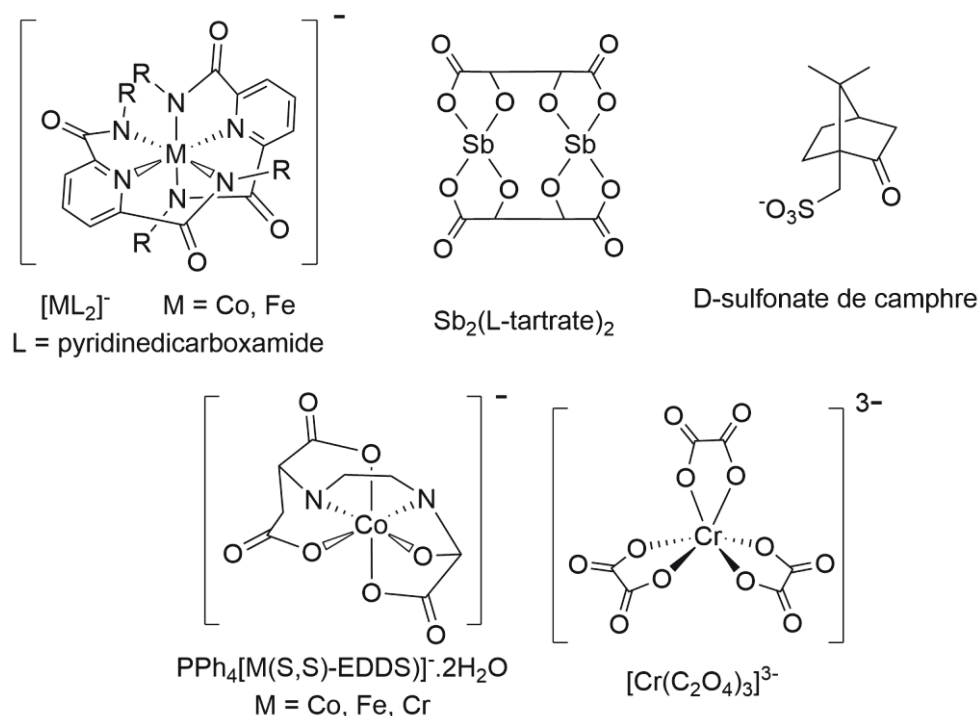


Figure 1.27 : Exemples d'anions chiraux

4. Sels conducteurs de TTF obtenus dans des solvants chiraux

Une autre méthode qui semble prometteuse pour l'obtention de sels conducteurs chiraux est l'utilisation d'un solvant chiral. En effet, cela évite la synthèse de donneurs organiques chiraux complexes ainsi que d'anions chiraux. On trouve encore peu d'exemples de cette technique.

Martin a utilisé la (R)-(-)-carvone en tant que solvant chiral avec le donneur BEDT-TTF et l'anion racémique tris(oxalato)chromate(III). Il obtient ainsi des sels chiraux qui ne sont pas énantiopurs mais enrichis en anion Δ . Il observe donc une induction de chiralité du solvant envers l'anion qui conduit à la cristallisation d'un sel chiral en partant d'un précurseur racémique. Selon le mélange de solvants utilisé, il obtient deux sels ayant des enrichissements différents ; le (BEDT-TTF)₃NaCr(C₂O₄)₃.CH₂Cl₂ avec un rapport de 56:44 (Δ/Λ)⁵⁴ et le (BEDT-TTF)₃NaCr(C₂O₄)₃.CH₃NO₂ avec un rapport de 64:36 (Δ/Λ)⁵⁵. De plus, ces sels sont tous deux des semi-conducteurs, ils combinent donc les propriétés de conductivité et de chiralité.

Références du chapitre 1 :

1. W. R. Hurltley and S. Smiles *J. Chem. Soc.* **1926**, 2263-2267.
2. S. Hünig, H. Schlaf, G. Kießlich, D. Scheutzwow *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2271-2274.
3. F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hufnagel *Chem. Commun.* **1970**, 1453-1454.
4. F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 670-672.
5. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. Perlstein *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 948-949.
6. F. Denoyer, F. Comès, A. F. Garito, A. J. Heeger *Phys. Rev. Lett.* **1975**, 35, 445-448.
7. R. D. McCullough, G. B. Kok, K. A. Lerstrup, D. O. Cowan *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4115-4116.
8. E. M. Engler, V. V. Patel *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 7376-7378.
9. K. Bechgaard, K. Carneiro, F. B. Rasmussen, M. Olsen *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2440-2442.
10. K. Bechgaard *Solid State Commun.* **1980**, 33, 1119-1125.
11. M. D. Mays, R. D. McCullough, D. O. Cowan *Solid State Commun.* **1988**, 65, 1089-1092.
12. F. Wudl, E. Aharon-Shalom *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1154-1156.
13. H. Kobayashi, K. Kawano, T. Naito, A. Kobayashi *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1681-1687.
14. a) J. Roncali *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2307-2321. b) P. Frère, P. J. Skabara *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 69-98. c) F. G. Brunetti, J. L. López, C. Atienza, N. Martín *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 4188-4205.
15. a) M. Iyoda, M. Hasegawa, Y. Miyake *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5085-5113. b) T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya *Adv. Mater.* **1996**, 8, 203-211.
16. a) Z.-I. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 3469-3472. b) T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, Y. Misaki, Z.-I. Yoshida *Synth. Met.* **1987**, 19, 569-572. c) M. R. Bryce, A. J. Moore *Synth. Met.* **1988**, 25, 203-205. d) M. Sallé, A. Gorgues, M. Jubault, Y. Gouriou *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 2575-2578.
17. T. Terauchi, S. Sumi, Y. Kobayashi, Y. Matsushita, A. Sato *Crystal Growth Des.* **2014**, 14, 1412-1418.
18. a) M. Iyoda, E. Ogura, K. Hara, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, T. Sato, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 335-337. b) M. Iyoda, K. Hara, E. Ogura, T. Takano, M. Hasegawa, M. Yoshida, Y. Kuwatani, H. Nishikawa, K. Kikuchi, I. Ikemoto, T. Mori *Journal of Solid State Chemistry* **2002**, 168, 597-607.
19. a) M. Izumi, H. Ohnuki, R. Kato, T. Imakubo, M. Nagata, T. Noda, K. Kojima *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 14-18. b) H. Ohnuki, Y. Ishizaki, M. Suzuki, B. Desbat, P. Delhaes, M. Giffard, T. Imakubo, G. Mabon, M. Izumi *Materials Science and Engineering C* **2002**, 22, 227-232. c) D. R. Talham *Chem. Rev.* **2004**, 104, 5479-5501.
20. a) T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tshigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14769-14775. b) I. Danila, F. Riobé, J. Puigmartí-Luis, Á. Pérez del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, N. Avarvari *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4495-4504.
21. a) T. Jørgensen, T. K. Hansen, J. Becher *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 41-51. b) M. R. Bryce *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 589-598. c) J. Becher, J. O. Jeppesen, K. Nielsen *Synth. Met.* **2003**, 133-134, 309-315. d) D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhu *Chem. Commun.* **2009**, 2245-2269.
22. S. Nygaard, K. Leung, I. Aprahamian, T. Ikeda, S. Saha, B. W. Laursen, S.-Y. Kim, S. W. Hansen, P. C. Stein, A. H. Flood, J. F. Stoddart, J. O. Jeppesen *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 960-970.

23. J. Lyskawa, F. Le Derf, E. Levillain, M. Mazari, M. Sallé, L. Dubois, P. Viel, C. Bureau, S. Palacin *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12194-12195.
24. a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. González, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït, N. Martín *Chem. Commun.* **2007**, 4854-4856. b) E. Leary, S. J. Higgins, H. van Zalinge, W. Haiss, R. J. Nichols, S. Nygaard, J. O. Jeppesen, J. Ulstrup *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12204-12205. c) M. Vestergaard, K. Jennum, J. K. Sørensen, K. Kilså, M. B. Nielsen *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3175-3183.
25. A. Collet, J. Crassous, J.-P. Dutasta, L. Guy *Molécules chirales : stéréochimie et propriétés* CNRS Editions **2006**
26. M. S. Newman, R. S. Darlak, L. Tsai *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6191-6193.
27. Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7372-7385.
28. T. Bürgi, A. Urakawa, B. Behzadi, K.-H. Ernst, A. Baiker *New. J. Chem.* **2004**, *28*, 332-334.
29. V. Krstić, G. L. Rikken *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 51-56.
30. V. Krstić, S. Roth, M. Burghard, K. Kern, G. L. Rikken *J. Phys. Chem.* **2002**, *117*(24), 11315-11319.
31. F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell, G. L. Rikken, N. Avarvari *Nature Communications* **2014**, *5*, 3757.
32. E. Gomar-Nadal, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2095-2098.
33. M. Hasegawa, Y. Sone, S. Iwata, H. Matsuzawa, Y. Mazaki *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4688-4691.
34. a) I. Olejniczak, A. Frąckowiak, J. Matysiak, A. Madalan, F. Pop, N. Avarvari *Cent. Eur. J. Phys.* **2013**, *12*(3), 215-220. b) C. Réthoré, N. Avarvari, E. Canadell, P. Auban-Senzier, M. Fourmigué *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5748-5749.
35. M. Atzori, F. Pop, P. Auban-Senzier, C. J. Gómez-García, E. Canadell, F. Artizzu, A. Serpe, P. Deplano, N. Avarvari, M. L. Mercuri *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7028-7039.
36. F. Pop, M. Allain, P. Auban-Senzier, J. Martínez-Lillo, F. Lloret, M. Julve, E. Canadell, N. Avarvari *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3855-3862.
37. N. Avarvari, J. D. Wallis *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4061-4076.
38. J. D. Wallis, J.-P. Griffiths *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 347-365.
39. J. D. Wallis, A. Karrer, J. D. Dunitz *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 69-70.
40. S. Yang, A. C. Brooks, L. Martin, P. Day, M. Pilkington, W. Clegg, R. W. Harrington, L. Russo, J. D. Wallis *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6977-6989.
41. T. Konoike, K. Namba, T. Shinada, K. Sakaguchi, G. C. Papavassiliou, K. Murata, Y. Ohfuné *Synlett* **2001**, *9*, 1476-1478.
42. E. Gomar-Nadal, C. Rovira, D. B. Amabilino *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3370-3379.
43. a) I. Awheda, S. J. Krivickas, S. Yang, L. Martin, M. A. Guziak, A. C. Brooks, F. Pelletier, M. Le Kerneau, P. Day, P. N. Horton, H. Akutsu, J. D. Wallis *Tetrahedron* **2013**, *69*, 8738-8750. b) L. Martin, J. D. Wallis, M. A. Guziak, J. Oxspring, J. R. Lopez, S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu *Cryst. Eng. Comm.* **2014**, *16*, 5424-5429.
44. F. Riobé, N. Avarvari *Chem. Commun.* **2009**, 3753-3755.
45. M. Chas, M. Lemarié, M. Gulea, N. Avarvari *Chem. Commun.* **2008**, 220-222.
46. A. Saad, F. Barrière, E. Levillain, N. Vanthuyne, O. Jeannin, M. Fourmigué *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8020-8028.
47. a) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1585-1587. b) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7566-7574. c) Y. Zhou, D. Zhang, L. Zhu, Z. Shuai, D. Zhu *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2123-2130. d) H. Wu, D. Zhang, D. Zhu *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8951-8955.

48. T. Biet, A. Fihey, T. Cauchy, N. Vanthuyne, C. Roussel, J. Crassous, N. Avarvari *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13160-13167.
49. E. Coronado, J. Galán-Mascarós, C. Gómez-García, A. Murcia-Martínez, E. Canadell *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 8072-8077.
50. N. Paul Chmel, G. J. Clarkson, A. Troisi, S. S. Turner, P. Scott *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4039-4046.
51. N. Paul Chmel, L. E. Allan, J. M. Becker, G. J. Clarkson, S. S. Turner, P. Scott *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1722-1731.
52. a) L. Martin, J. D. Wallis, P. Day, S.-I. Nakatsuji, J.-I. Yamada, H. Akutsu *Physica B* **2010**, *405*, S34-S36. b) L. Martin, S. S. Turner, P. Day, K. M. Abdul Malik, S. J. Coles, M. B. Hursthouse *Chem. Commun.* **1999**, 513-514.
53. M. Brezgunova, K.-S. Shin, P. Auban-Senzier, O. Jeannin, M. Fourmigué *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3926-3928.
54. L. Martin, P. Day, S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu, P. Horton *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1369-1372.
55. L. Martin, P. Day, P. Horton, S. Nakatsuji, J. Yamada, H. Akutsu *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2738-2742.

Chapitre 2 :

Les TTF-Hélicènes

I. Les hélicènes

1. Le motif hélicène

Les hélicènes¹ sont des molécules polyaromatiques issues de l'ortho-condensation d'un minimum de 4 cycles aromatiques. Des cycles benzéniques forment des carbohélécènes, quant aux cycles contenant des hétéroatomes (thiophènes, pyrroles...) ils conduisent à l'obtention d'hétérohélécènes. Ils existent plusieurs notations qui permettent de nommer aisément les hélicènes et qui dépendent du nombre de cycles de la molécule. Par exemple, un hélicène possédant 6 cycles benzéniques sera nommé hexahélicène et pourra être noté [6]-hélicène ou encore par commodité H6.

Ces molécules aromatiques ne sont pas planes de par l'encombrement stérique au niveau des cycles extérieurs, elles adoptent une conformation en hélice. Ainsi, un hélicène existe sous deux formes énantiomères : l'hélicène gauche noté *M* et l'hélicène droit noté *P* (Figure 2.1).

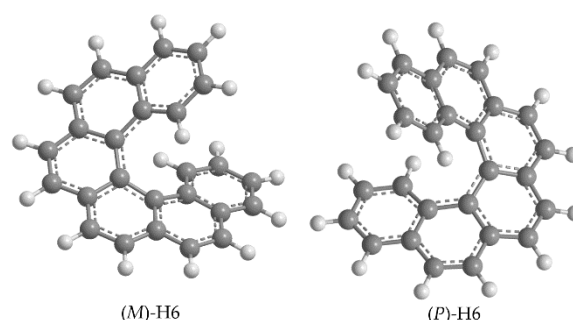


Figure 2.1 : Structure des deux énantiomères de l'hexahélicène

Cette particularité structurale confère une chiralité intrinsèque à la molécule à partir du [5]-hélicène. Cette caractéristique confère des propriétés chiroptiques très intéressantes aux hélicènes comme par exemple des pouvoirs rotatoires spécifiques très élevés, d'autant plus quand la taille de la molécule est prise en compte (Tableau 2.1) et de forts signaux en dichroïsme circulaire (Figure 2.2).² Cela explique l'intérêt de ces molécules car on trouve très peu de molécules organiques qui ont un fort pouvoir rotatoire spécifique.

Tableau 2.1: Valeurs de pouvoirs rotatoires spécifiques et molaires pour les hélicènes 5 à 10

hélicène	$[\alpha]$	$[\Phi]$
H5	+ 2760	+ 7680
H6	+ 3760	+ 12350
H7	+ 6200	+ 23460
H8	+ 6690	+ 28670
H9	+ 7500	+ 35900
H10	+ 8300	+ 43880

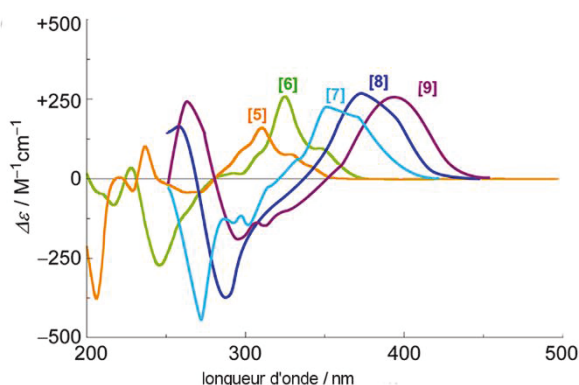


Figure 2.2 : Spectre CD pour les hélicènes 5 à 9

Cette structure hélicoïdale fait des hélicènes de bons candidats pour apporter de la chiralité hélicoïdale à l'échelle moléculaire. De plus, les hélicènes ayant la même hélicité sont favorables au π -stacking et ont donc tendance à s'empiler facilement ce qui en fait aussi de bons candidats pour l'obtention de matériaux tels que des fibres³ ou encore des films⁴ fabriqués par auto-assemblage.

2. Synthèse des hélicènes

Les premiers hélicènes ont été synthétisés en 1903⁵ mais ce n'est qu'après la synthèse et surtout la résolution de l'hexahélicène ([6]-hélicène) par Newman en 1955⁶ que l'intérêt pour ce motif a grandi. En effet, la possibilité de séparer les deux énantiomères a permis de profiter pleinement des caractéristiques du motif.

Par la suite plusieurs voies de synthèse se sont révélées efficaces pour l'obtention d'hélicènes.⁷ Trois grandes méthodes se sont ainsi démarquées.

La photocyclisation a été utilisée pour la première fois en 1967 par Scholz pour l'obtention des [4] et [5]-hélicènes.⁸ La méthode utilisée avait été décrite auparavant pour la synthèse du phénanthrène.⁹ En partant d'un dérivé de stilbène, elle consiste à cycliser ce dernier sous irradiation en présence d'un oxydant pour ré-aromatiser la molécule et obtenir l'hélicène (Schéma 2.1). Utilisée par Martin en 1967, elle a permis la formation de l'heptahélicène ([7]-hélicène).¹⁰

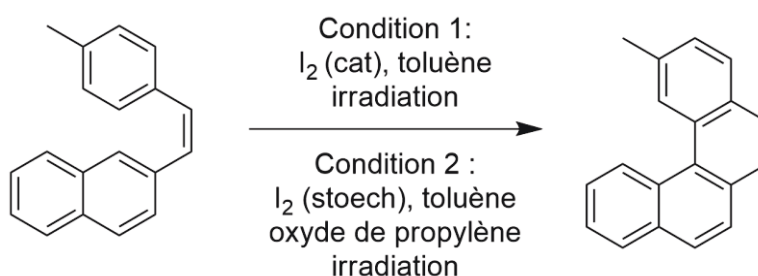


Schéma 2.1 : Conditions pour la photocyclisation d'un stilbène en hélicène

La méthode initiale qui consistait à faire la réaction sous air en présence d'iode catalytique (condition 1) a par la suite été améliorée.¹¹ Dans un milieu sous argon, avec de l'iode en quantité stœchiométrique et de l'oxyde de propylène pour capter l'iodure d'hydrogène formé (condition 2), la réaction s'avère plus efficace, présente une meilleure régiosélectivité et évite les réactions parasites (Schéma 2.1). La limitation principale de cette réaction est qu'elle doit avoir lieu en solution très diluée ($C = 5.10^{-3}$ M) ce qui ne permet pas de faire beaucoup de produit à la fois et oblige à répéter la manipulation de nombreuses fois.

Enfin, certains ont essayé de faire la photocyclisation de manière asymétrique dans le but d'obtenir seulement l'un des deux énantiomères. Pour cela, l'irradiation a été faite par lumière polarisée circulairement. Si cette méthode n'a jusqu'à maintenant pas permis d'obtenir un seul énantiomère, elle a fourni des mélanges ayant un faible excès énantiomérique.¹²

La deuxième méthode pour obtenir les hélicènes est basée sur une réaction de Diels-Alder. Utilisée pour la première fois en 1938¹³, la méthode est ensuite mise en pratique pour synthétiser des coronènes, molécules proches des hélicènes¹⁴ puis elle est améliorée en 1959.¹⁵ Elle permet notamment de synthétiser des hélicènes-quinones¹⁶ tel que le dihydro[5]hélicènebisquinone **C** et donc d'avoir des hélicènes fonctionnalisés (Schéma 2.2).

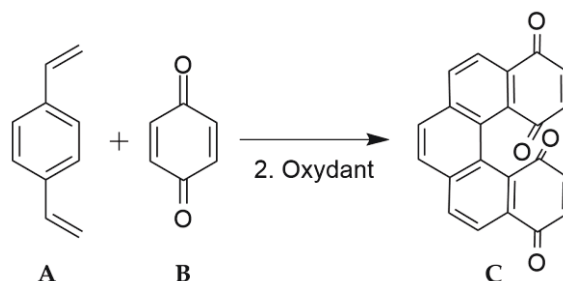


Schéma 2.2 : Synthèse du dihydro[5]hélicènebisquinone **C** par Diels-Alder

De plus, Carreño a développé une version énantiosélective de la réaction qui permet d'obtenir de très bon excès énantiomériques voire des produits énantio-purs en utilisant une quinone chirale telle que **D** (Schéma 2.3).¹⁷

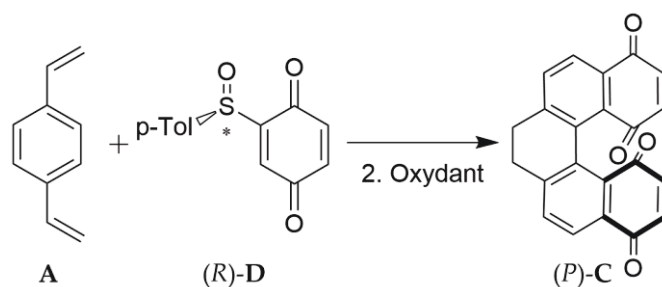


Schéma 2.3 : Synthèse énantio-sélective par Diels-Alder de **C**

Pour finir, la troisième grande méthode de synthèse des hélicènes est la double cycloaddition intramoléculaire [2+2+2] de triynes en présence de cobalt (Schéma 2.4). Cette méthode¹⁸ est plus récente et a été développée par Starý et Stará pour la formation d'hélicènes¹⁹, mais elle a aussi été modifiée pour fonctionner avec des catalyseurs au nickel sans irradiation et sans chauffage.²⁰

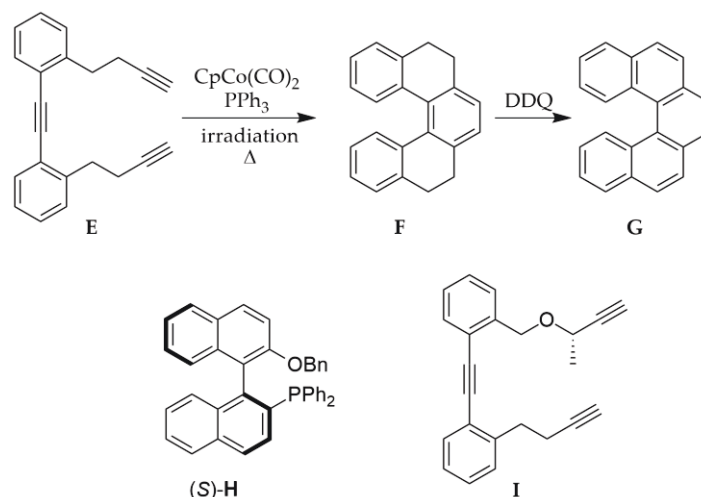


Schéma 2.4: En haut, synthèse du [5]-hélicène par cycloaddition [2+2+2], en bas catalyseur chiral (gauche) et triyne chirale (droite) pour la synthèse asymétrique par cycloaddition [2+2+2]

Plusieurs versions asymétriques ont été envisagées.²¹ L'utilisation d'un catalyseur chiral tel que **H** conduit à des excès énantiomériques de l'ordre de 50 % alors que l'utilisation d'un centre de chiralité directement sur le triyne de départ comme **I** permet des excès énantiomériques plus élevés voire une synthèse énantiosélective (Schéma 2.4).

3. Applications

De par leurs propriétés chiroptiques exceptionnelles, les hélicènes trouvent des applications dans le domaine des matériaux chiraux tels que l'obtention de guides d'onde²², la catalyse asymétrique²³ ou encore comme commutateur chiroptique.

En effet, la modulation des propriétés chiroptiques de l'hélicène peut se faire de plusieurs manières : en modifiant la structure²⁴, par irradiation²⁵, par réaction acido-basique²⁶ ou encore en modifiant l'état d'oxydation de la molécule.²⁷ Quelques exemples de ces applications sont présentés ici.

Yamagashi²⁴ a montré que la structure en hélice de l'heptamère d'hélicène **J** pouvait être influencée par la température, la concentration ou le solvant. Selon les conditions, la molécule est sensible à son environnement et se présente soit enroulée en forme d'hélice soit déroulée (Figure 2.3).

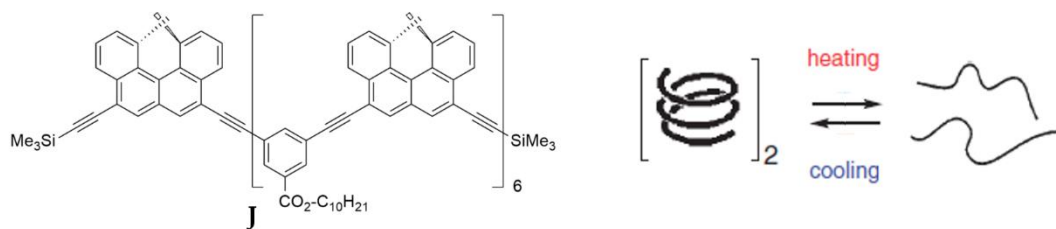


Figure 2.3 : Exemple de commutateur chiroptique induit par changement de structure

La molécule **K** peut se présenter sous deux formes : une forme ouverte **Ka** et une forme fermée **Kb** qui est un hélicène. Le passage d'une forme à l'autre se fait par irradiation à une longueur d'onde donnée. Ainsi un commutateur photochimique est formé, les changements de forme pouvant être suivis par UV-vis (Figure 2.4).²⁵

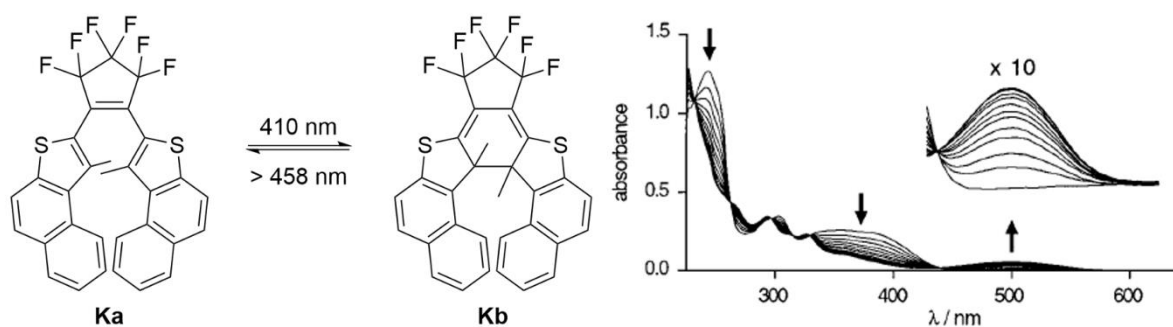


Figure 2.4 : Exemple de commutateur chiroptique induit par photochimie ; à droite évolution du spectre UV-vis de **Ka** selon le temps d'irradiation à 410 nm

En reliant l'hélicène à un métal, des modifications au niveau du métal peuvent être effectuées et avoir un impact sur les propriétés chiroptiques dues à l'hélicène. Ainsi, par réaction acido-basique sur le complexe d'osmium **L** portant un hélicène le signal CD de la molécule évolue. La réaction étant réversible cela donne un commutateur (Figure 2.5).²⁶

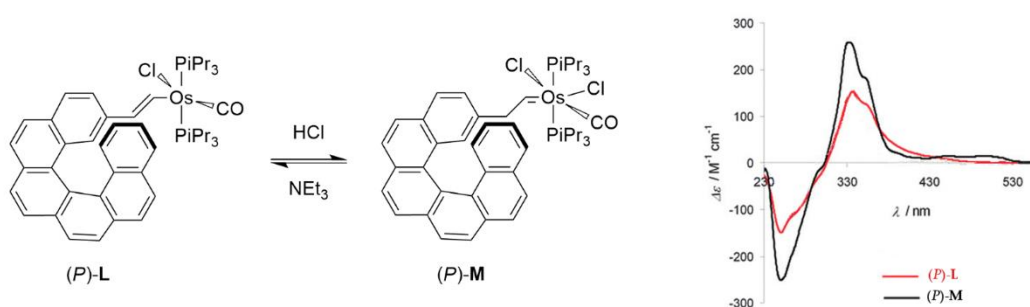


Figure 2.5 : Exemple de commutateur chiroptique induit par réaction acido-basique ; à droite évolution du spectre CD entre la forme acide **(P)-M** et la forme basique **(P)-L**

L'association du motif hélicénique avec des éléments oxydables permet de moduler la réponse chirale en fonction de l'état d'oxydation de la molécule. On trouve plusieurs exemples dans la littérature utilisant des éléments bien différents.

Le passage d'une chiralité axiale avec un binaphtyle vers une chiralité hélicoïdale par formation d'une liaison comme dans la Figure 2.6 entraîne bien évidemment une modification importante du signal CD.²⁷

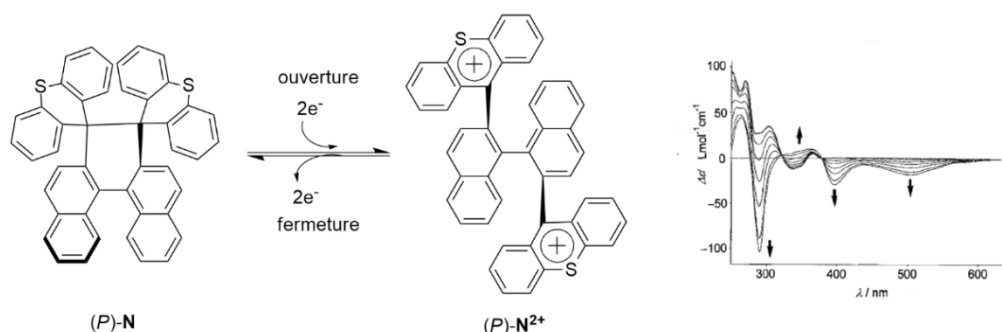


Figure 2.6 : Exemple de commutateur chiroptique induit par oxydoréduction ; à droite évolution toutes les 10 minutes du spectre CD entre la forme fermée neutre et la forme ouverte dicationique de (P)-N

L'hélicène-quinone **O** met en évidence l'obtention d'un commutateur réversible par oxydations et réductions successives qui peuvent être suivis en CD (Figure 2.7).²⁸

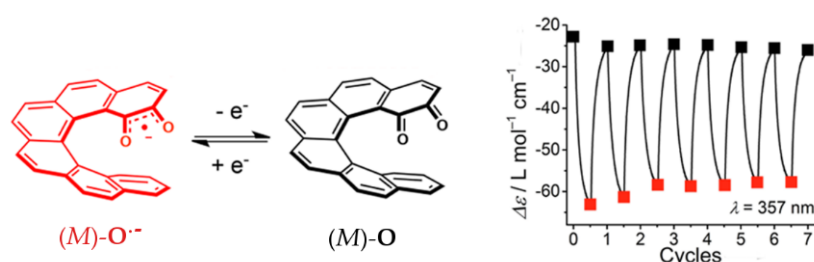


Figure 2.7 : Exemple de commutateur chiroptique induit par oxydoréduction ; à droite mise en évidence des différentes valeurs de CD pour $\lambda = 357$ nm par oxydation-réduction successives

Enfin, l'helquat **Q** (hélicène dicationique) présenté par Teplý possède trois états d'oxydation (dication, cation, neutre) qui donnent tous lieu à un spectre CD bien distinct (Figure 2.8).²⁹

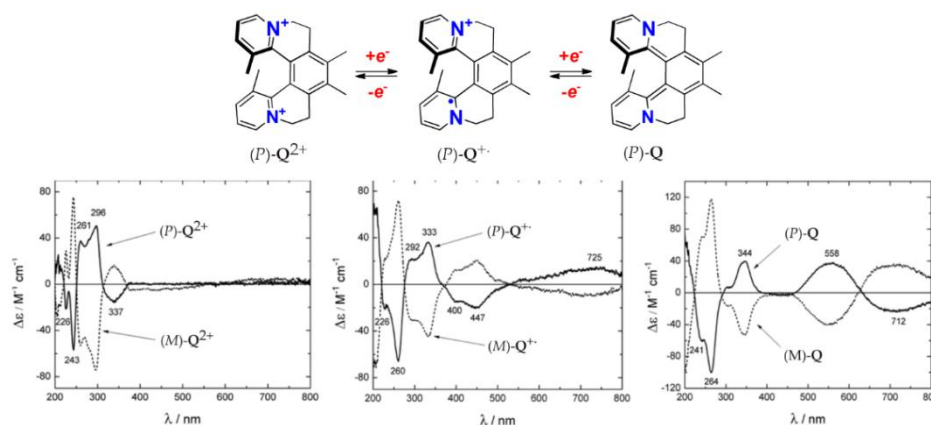


Figure 2.8 : Exemple de commutateur chiroptique induit par oxydoréduction ; en haut les trois états d'oxydation de **Q** et en bas leur spectre CD respectif

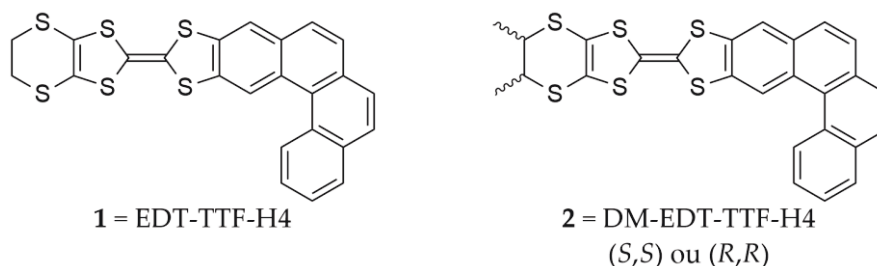


Figure 2.10 : Molécules cibles de types TTF-H4

a) Synthèse des molécules cibles 1 et 2

La synthèse des TTF-H4 commence par la formation du phosphonium **4** à partir du bromure commercial **3**. Puis par réaction de Wittig avec l'aldéhyde **5**, le stilbène **6** est obtenu sous la forme d'un mélange des deux isomères *cis/trans* possibles. Ces deux diastéréomères peuvent être séparés par chromatographie sur colonne et caractérisés. Ainsi, *cis-6* est une huile alors que *trans-6* est un solide blanc luminescent. De plus, ils présentent chacun des spectres RMN bien distincts. Les deux isomères du stilbène **6** sont ensuite transformés en dibromo-hélicène **7** par photocyclisation. Le produit attendu **7** est mélangé avec un autre produit que l'on suppose être un isomère. L'étude de cette réaction d'un point de vue théorique associée aux résultats expérimentaux sera décrite dans la troisième partie de ce chapitre. Puis, une réaction de Stille conduit à la formation de l'hélicène **8**. Cet intermédiaire est très intéressant car c'est un dithiolate protégé qui une fois déprotégé peut être utilisé en chimie de coordination en tant que ligand pour faire des complexes métaux-dithiolènes. Enfin, après déprotection et réaction avec du thiophosgène, le demi-TTF **9** est obtenu en tant que thione (1,3-dithiole-2-thione-[4]-hélicène) et nommé H4-thione. Jusqu'à cette molécule, toutes les étapes sont communes pour les deux molécules cibles et **9** est obtenu en cinq étapes avec un rendement global de 26 % (Schéma 2.5).

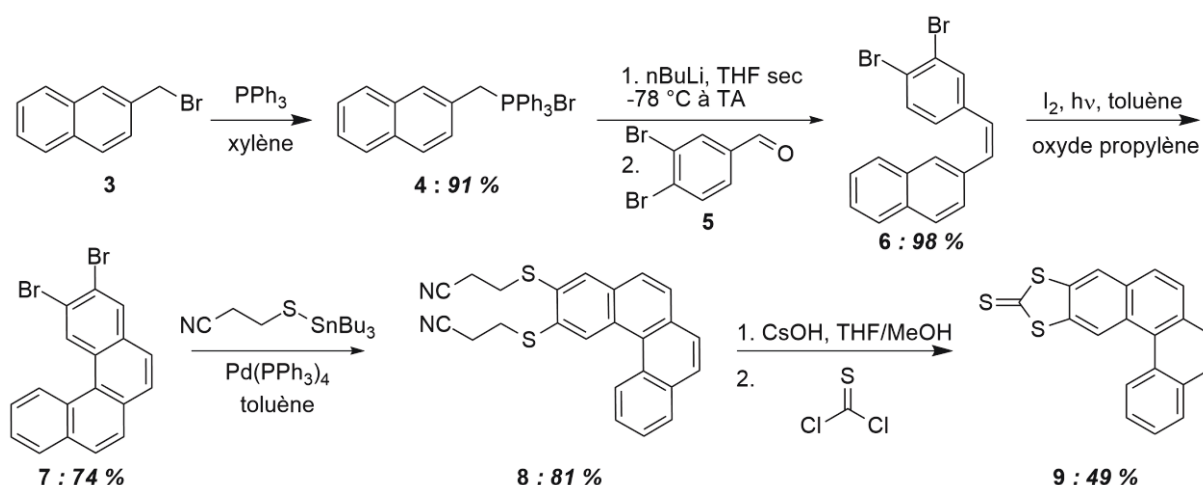


Schéma 2.5 : Schéma réactionnel conduisant au Demi-TTF-H4 **9**

L'étape finale est la formation du TTF et l'introduction des substituants (Schéma 2.6). Cette réaction est un couplage entre un demi-TTF de type 1,3-dithiole-2-thione et un demi-TTF de type 1,3-dithiole-2-one que l'on utilise en excès. Le résultat de cette réaction est la formation de trois produits distincts séparables par chromatographie issus de l'hétérocouplage entre les deux moitiés différentes et de l'homocouplage de chaque moitié avec elle-même. Ici, l'homocouplage entre les deux moitiés hélicéniques **9** est très peu efficace et ne donne presque pas de produit **14**. Au contraire, l'homocouplage de la 1,3-dithiole-2-one **10** ou **11** est efficace. Malheureusement, la séparation par chromatographie sur colonne de **12** et **1** (respectivement **13** et **2**) s'avère très délicate car **12** et **1** ont des rapports frontaux identiques. L'isolation d'une grande quantité de produit pure est donc difficile.

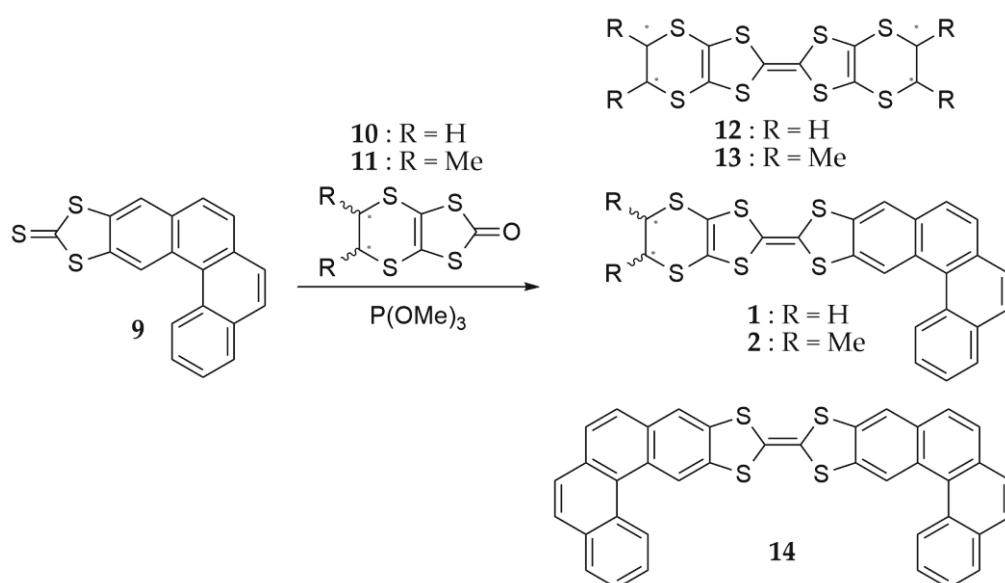


Schéma 2.6: Schéma réactionnel de la formation du TTF sur l'hélicène

b) Caractérisations

Les propriétés des molécules cibles **1** (pour comparaison) et **2** ont été étudiées par spectroscopie UV-vis et par voltampérométrie cyclique.

Les spectres UV-vis de **1** et **2** enregistrés dans du dichlorométhane à une concentration de 10^{-5} M sont très similaires. Ils présentent une bande d'absorption large caractéristique d'un transfert de charge à 415 nm avec un $\epsilon = 6460 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **1** et $\epsilon = 4550 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour **2**. Cette bande peut être attribuée à un transfert de charge du TTF vers l'hélicène. De plus, les deux composés possèdent deux bandes intenses à 220 nm et à 295 nm caractéristiques des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ au sein des hélicènes qui s'accompagnent de plusieurs épaulements jusqu'à 375 nm (Figure 2.11).

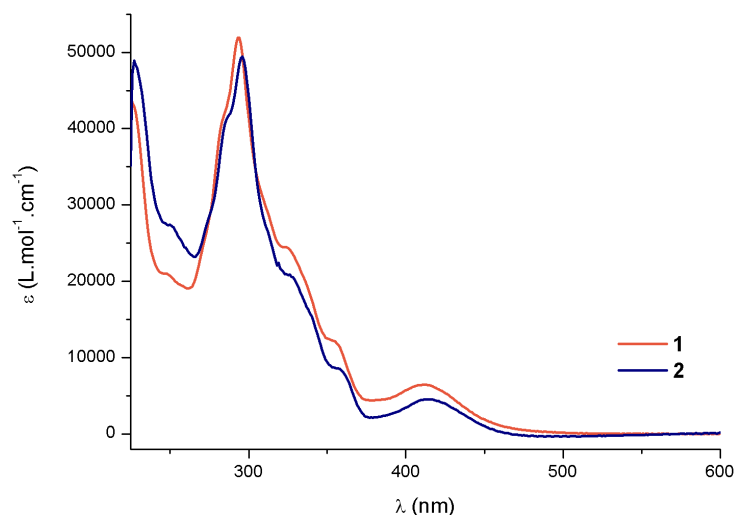


Figure 2.11 : Spectre UV-vis de **1** et **2** dans le dichlorométhane

L'oxydation chimique de **2** par NOSbF_6 a été suivie par spectroscopie UV-vis. La Figure 2.12 montre l'évolution entre le spectre UV-vis de la molécule neutre **2** et le spectre de la molécule oxydée $\mathbf{2}^+$. La partie transition $\pi \rightarrow \pi^*$ entre 220 et 375 nm attribuée à l'hélicène reste inchangée. Le transfert de charge à 415 nm disparaît et on voit l'apparition d'une bande très large centrée à 920 nm (entre 700 et 1150 nm) qui correspond au transfert de charge inverse de l'hélicène vers le TTF, tel que cela a été démontré dans le cas du TTF-[6]hélicène.³⁰ Par ailleurs, des bandes caractéristiques du TTF oxydé apparaissent entre 400 nm et 600 nm.

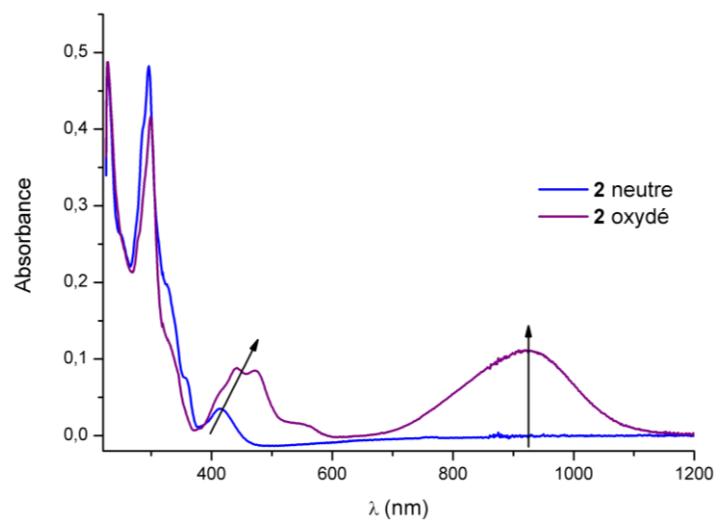


Figure 2.12 : Spectre UV-vis de la molécule **2** et de son radical-cation

Les [4]-hélicènes ne sont pas stables configurationnellement c'est-à-dire qu'à température ambiante il y a inversion constante entre l'hélice *M* et l'hélice *P*. Par conséquent, les deux hélices ne peuvent pas être séparées et donc les molécules telles que **1** et **2** ne peuvent pas être caractérisées par dichroïsme circulaire (CD).

Les voltampérogrammes de **1** et **2** ont été enregistrés dans du dichlorométhane avec comme électrolyte support du (n-Bu₄N)PF₆ (10⁻¹ M) et sont représentés sur la Figure 2.13. Ils présentent les deux vagues d'oxydation réversibles caractéristiques du TTF. Par comparaison avec un TTF ne portant pas d'hélicène tel que l'EDT-TTF, on constate une augmentation des potentiels d'oxydation (Tableau 2.2) dans les molécules **1** et **2** qui traduit le caractère accepteur de l'hélicène et explique la présence d'un transfert de charge entre le TTF donneur et l'hélicène accepteur.

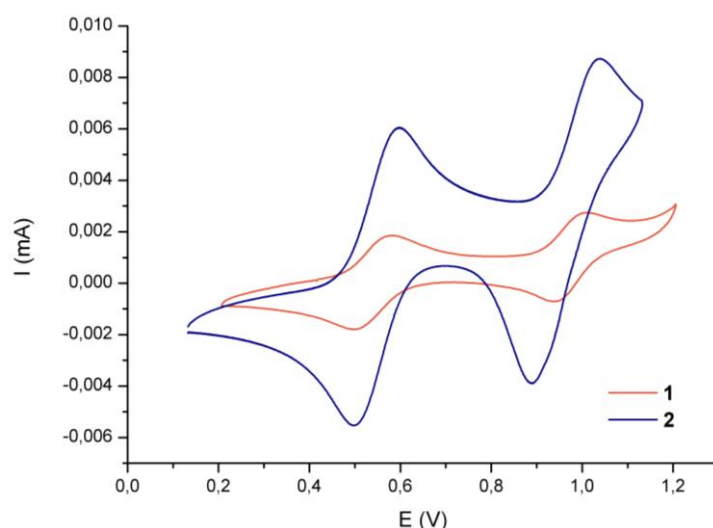


Figure 2.13 : Voltampérogrammes de **1** et **2** dans le dichlorométhane avec comme électrolyte support du (n-Bu₄N)PF₆ à 10⁻¹ M

Tableau 2.2 : Potentiels d'oxydation des dérivés de TTT-H4

composés	E ¹ _{1/2} (V)	E ² _{1/2} (V)
1	0,54	0,98
2	0,55	0,96
EDT-TTF	0,44	0,75

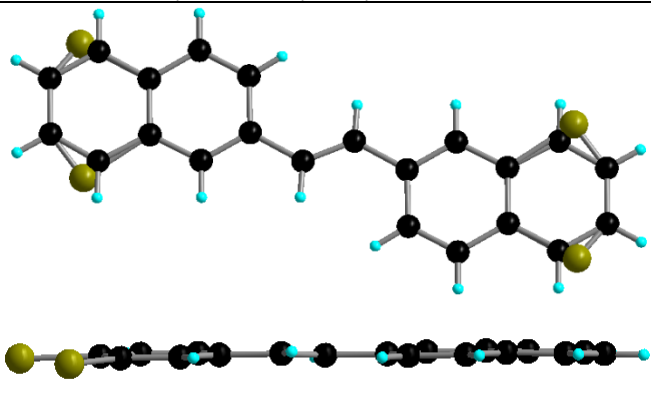
c) Structures Rayons X

Plusieurs structures de composés intermédiaires ont été obtenues par diffraction de rayons X.

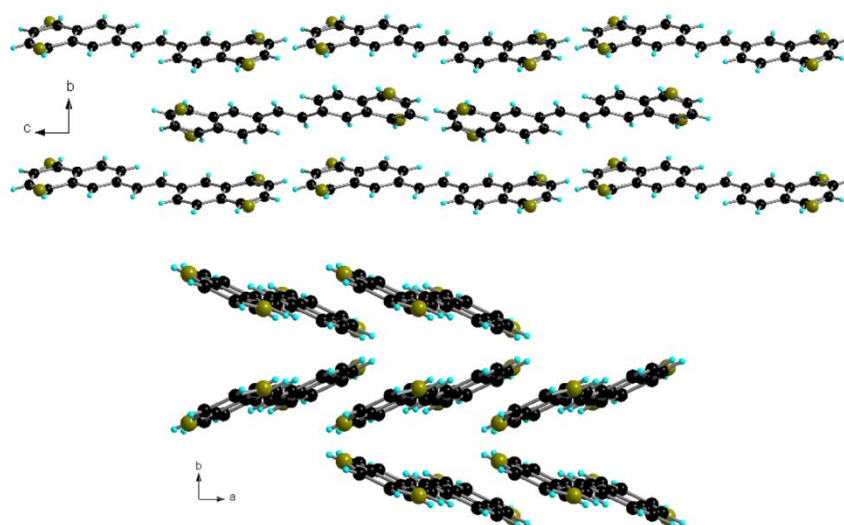
○ Molécules à l'état neutre

Par recristallisation dans un mélange pentane-dichlorométhane 9:1 des cristaux incolores de **6** ont été obtenus et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal. Il s'avère que c'est l'isomère *trans* de **6** qui cristallise.

Tableau 2.3: Structure cristalline de **6** et paramètres principaux

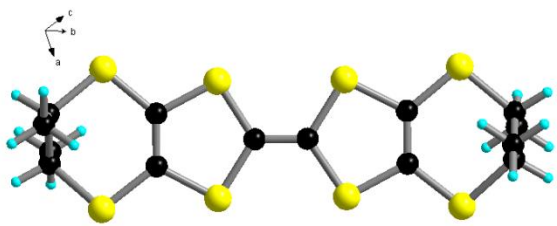
6		
<i>Monoclinique</i>	$P2_1/c$	
$a = 6,36167 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 7,71887 \text{ \AA}$	$\beta = 93,0208^\circ$	
$c = 15,23001 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 746,8112 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
Prisme incolore	$R = 6,1 \%$	

6 cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ du système monoclinique avec une demi-molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique (Tableau 2.3). Cette demi-molécule indépendante est désordonnée sur deux positions imbriquées l'une dans l'autre. Ce conformère *trans* de **6** est parfaitement plan. Le stilbène **6** s'organise dans le cristal sans véritable interaction entre les molécules comme on peut le voir sur les projections selon les axes a et c sur la Figure 2.14.

Figure 2.14 : Empilement des molécules **6** ; projection selon l'axe a en haut et c en bas

Lors de la synthèse de **2**, du TM-BEDT-TTF **13** a été formé. Par diffusion lente de cyclohexane dans une solution de sulfure de carbone la molécule (*R*)-axial-**13** a cristallisé dans le groupe non-centrosymétrique $P2_1$ du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique. Elle se présente avec ses quatre substituants méthyles en position axiale (Tableau 2.4).³¹

Tableau 2.4 : Structure cristalline du (R)-axial-13 et paramètres principaux

(R)-axial-13		
<i>Monoclinique</i>	$P2_1$	
$a = 6,4428 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 13,612 \text{ \AA}$	$\beta = 91,722^\circ$	
$c = 11,876 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1041,0 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
Prisme rouge	$R = 4,1 \%$	

On observe une quasi-planarité du TTF ($1,6^\circ$ entre les deux cycles du TTF) ainsi qu'une absence d'empilement des TTF probablement due à l'encombrement des méthyles axiaux (Figure 2.15).

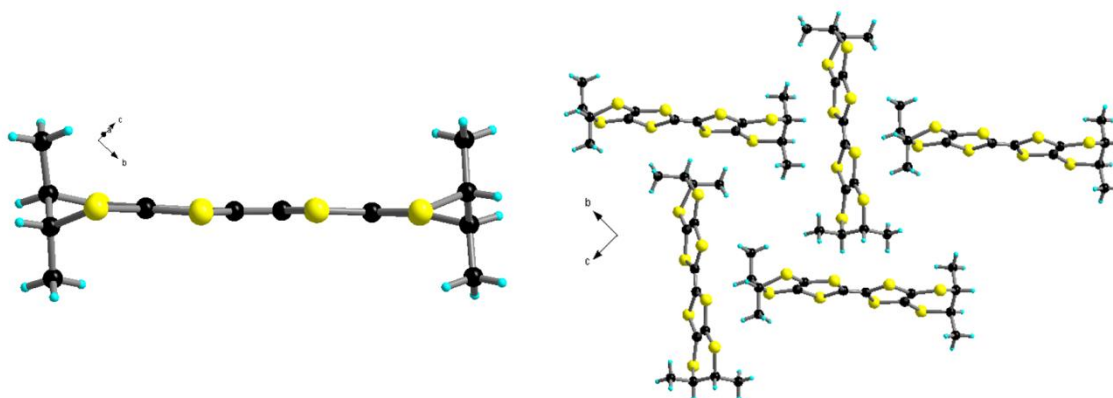


Figure 2.15 : Vue de côté (gauche) et agencement des molécules (R)-axial-13 selon l'axe *a* (droite)

Les structures du H4-Thione **9** et de l'EDT-TTF-H4 **1** ont été décrites précédemment par Thomas Biet dans sa thèse et publiées.^{30,32} Des cristaux de **1** ont été obtenus par diffusion lente de pentane dans une solution de THF.

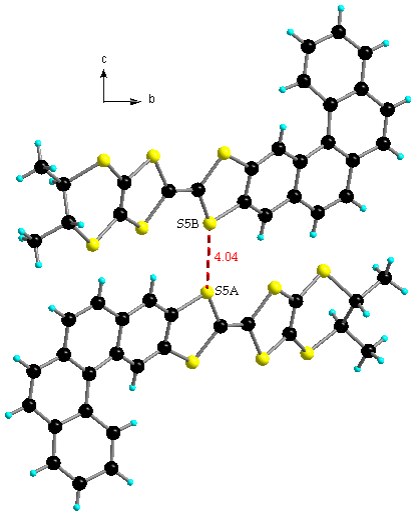
1 cristallise dans le groupe centrosymétrique $P2_1/n$ du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique. La courbure de l'hélicène est de $22,7^\circ$ valeur normale pour un [4]-hélicène. Le motif TTF présente une torsion de $18,9^\circ$ entre la moitié portant l'hélicène et la moitié portant le pont éthylène-dithio.

Par diffusion de cyclohexane dans une solution de sulfure de carbone (CS_2) de (R,R)-**2**, deux sortes de cristaux ont été obtenus et caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal.

Les aiguilles oranges, représentant environ 90 % des cristaux obtenus, s'avèrent être un mélange « racémique » des deux diastéréoisomères possibles de la molécules (R,R)-**2** c'est-à-dire une hélice *M* et une hélice *P* (Tableau 2.5). *M/P*-(R,R)-**2** cristallise dans le groupe non-centrosymétrique $C2$ du système monoclinique avec deux

molécules indépendantes dans l'unité asymétrique ; le diastéréomère *M*-(*R,R*)-**2** et le diastéréomère *P*-(*R,R*)-**2** qui présentent respectivement des courbures de 29,5 ° et de 30,5 ° et une torsion du motif TTF de 13,6 ° et 15,0 ° entre la moitié portant l'hélicène et celle portant le pont éthylène-dithio.

Tableau 2.5 : Structure cristalline de *M/P*-(*R,R*)-**2** et paramètres principaux

<i>M/P</i> -(<i>R,R</i>)- 2		
Monoclinique	<i>C</i>2	
<i>a</i> = 32,3373 Å	α = 90 °	
<i>b</i> = 6,33604 Å	β = 118,7218 °	
<i>c</i> = 25,7042 Å	γ = 90 °	
<i>V</i> = 4618,57 Å ³	<i>Z</i> = 8	
Aiguille orange	<i>R</i> = 5,3 %	

Les diastéréoisomères *M* et *P* forment des piles séparées qui interagissent entre elles par un contact latéral S—S entre S5A et S5B situés sur la moitié de TTF du côté de l'hélicène (Tableau 2.5). De plus, au sein des piles, on trouve des interactions π - π et des contacts S—S verticaux entre les soufres du TTF du côté de l'hélicène et ceux du côté des substituants chiraux d'une autre molécule. Ainsi, les molécules dans une pile sont décalées les unes par rapport aux autres, elles ne s'empilent pas directement en face-à-face (Figure 2.16).

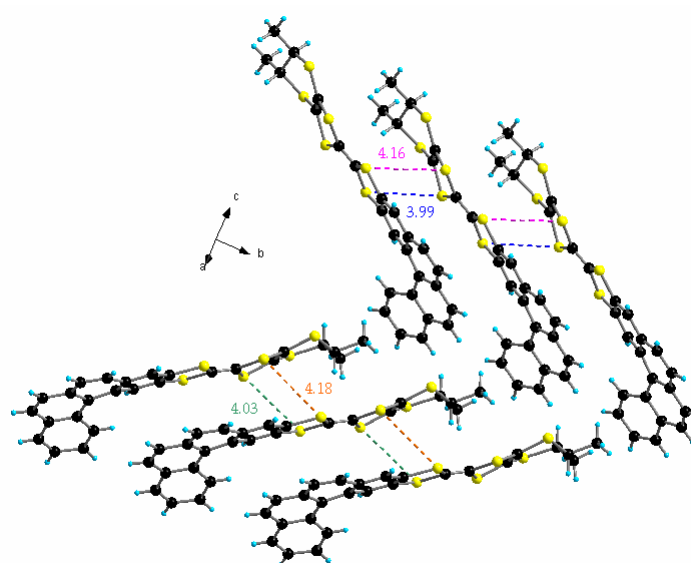
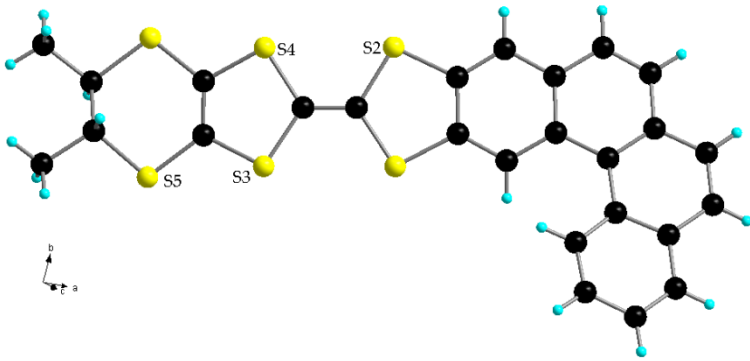


Figure 2.16 : Mise en évidence des contacts S—S dans les empilements de *M/P*-(*R,R*)-**2**

Les 10 % de cristaux restant se présentent sous la forme de plaquettes oranges constituées uniquement du diastéréomère *M*-(*R,R*)-**2** (Tableau 2.6). *M*-(*R,R*)-**2** cristallise dans le groupe non-centrosymétrique $P2_1$ du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique. La courbure de l'hélicène est de $24,2^\circ$ et la torsion du motif TTF entre la moitié portant l'hélicène et celle portant le pont éthylène-dithio est de $12,4^\circ$.

Tableau 2.6 : Structure cristalline de *M*-(*R,R*)-**2** et paramètres principaux

<i>M</i> -(<i>R,R</i>)- 2		
<i>Monoclinique</i>	$P2_1$	
$a = 6,3519 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 6,8468 \text{ \AA}$	$\beta = 92,602^\circ$	
$c = 26,395 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1146,2 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
Plaquette orange	$R = 6,4 \%$	

Le diastéréomère *M*-(*R,R*)-**2** forme des piles dans lesquelles les molécules sont décalées les unes par rapport aux autres et interagissent par contacts S—S entre deux demi-TTF différents et par interaction π - π . Des contacts latéraux sont aussi observés entre S2 (respectivement S4) d'une molécule et S3 (respectivement S5) d'une autre (Figure 2.17). D'une manière générale, les interactions sont les mêmes que précédemment, sauf que dans ce cas-ci les piles sont toutes constituées de la même hélice.

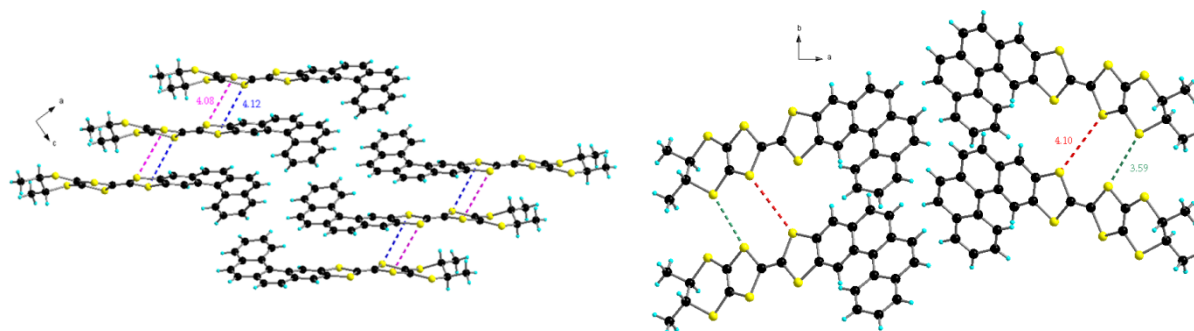


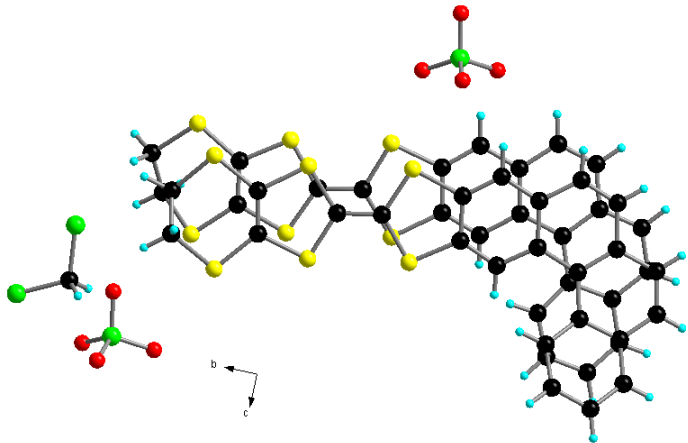
Figure 2.17 : Mise en évidence des contacts S—S dans les empilements de *M*-(*R,R*)-**2**

Si l'on compare les structures de **1** et **2** à l'état neutre, on constate qu'elles sont très similaires ; les mailles sont proches, les interactions au sein des empilements sont de même nature, les courbures des hélicènes sont dans la norme des [4]-hélicènes et elles présentent toutes une torsion au niveau du TTF. On peut tout de même remarquer que les structures de **2** sont dans des groupes non-centrosymétriques contrairement à celle de **1** et que dans la structure de **1** les molécules s'empilent les unes au-dessus des autres sans décalage contrairement aux structures de **2**.

○ Molécules oxydées

Un sel formé par le radical cation de **1** et l'anion perchlorate a été obtenu et cristallisé par la méthode d'électrocristallisation dans le THF. Ce sel cristallise sous forme d'aiguilles foncées dans le groupe centrosymétrique $P2_1/a$ du système monoclinique avec deux molécules 1^+ dans l'unité asymétrique accompagnées de deux perchlorates et d'une molécule de dichlorométhane (Tableau 2.7). Le rapport donneur-accepteur étant de un pour un, les distances C=C du TTF étant de 1,40 Å et les TTF étant plans on peut dire que tous les TTF sont oxydés sous la forme d'un radical cation. Ainsi, on n'observe pas d'état de valence mixte, propice à l'obtention d'un bon conducteur, dans ce matériau.

Tableau 2.7 : Structure cristalline du sel de radicaux cations de **1** avec des perchlorates et paramètres principaux

$2(1).2(ClO_4).CH_2Cl_2$		
Monoclinique	$P2_1/a$	
$a = 13,87 \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 21,41 \text{ Å}$	$\beta = 92,35^\circ$	
$c = 16,71 \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 4957 \text{ Å}^3$	$Z = 4$	
Aiguille noire	$R = 10,1 \%$	

L'unité asymétrique contient deux radicaux cations de **1** ayant la même hélicité et formant un dimère avec une distance d'interaction de 3,42 Å due à des liaisons fortes axiales entre orbitales π . La courbure de ces deux molécules n'est pas la même, l'une est de $28,7^\circ$ dans la norme des [4]-hélicènes alors que l'autre est de $17,3^\circ$ c'est-à-dire en dessous de la norme. Selon l'axe a , les dimères M et P s'alternent et s'agencent en tête-bêche l'un de l'autre. Par conséquent, il n'y a pas d'empilement au niveau des TTF ce qui n'est pas du tout favorable pour l'obtention d'un conducteur. De plus, selon l'axe c , les empilements de dimères s'alternent dans un sens et dans l'autre (Figure 2.18).

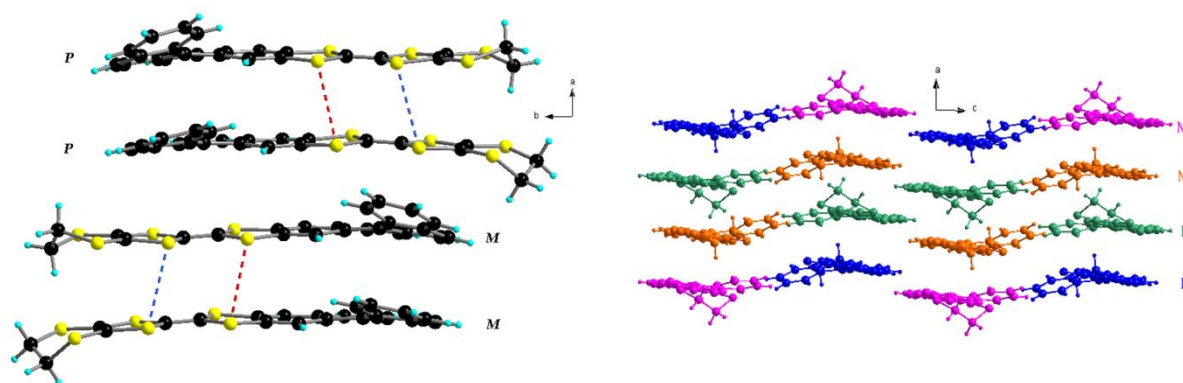


Figure 2.18 : Agencement des molécules 1⁺ selon les axes c (gauche) et b (droite), anions et solvants omis pour plus de clarté

3. *TTF-pseudoH5*

On a vu dans la partie précédente que l'ajout de groupements chiraux permettait de favoriser légèrement un des diastéréomères par rapport à l'autre à l'état solide puisque 10 % des cristaux obtenus étaient énantiopurs. Mais ce n'est pas suffisant pour permettre une stabilisation et une séparation en solution comme le confirme la très faible différence d'énergie obtenue par calcul entre les deux diastéréomères en faveur de l'hélice *P* (Figure 2.19).

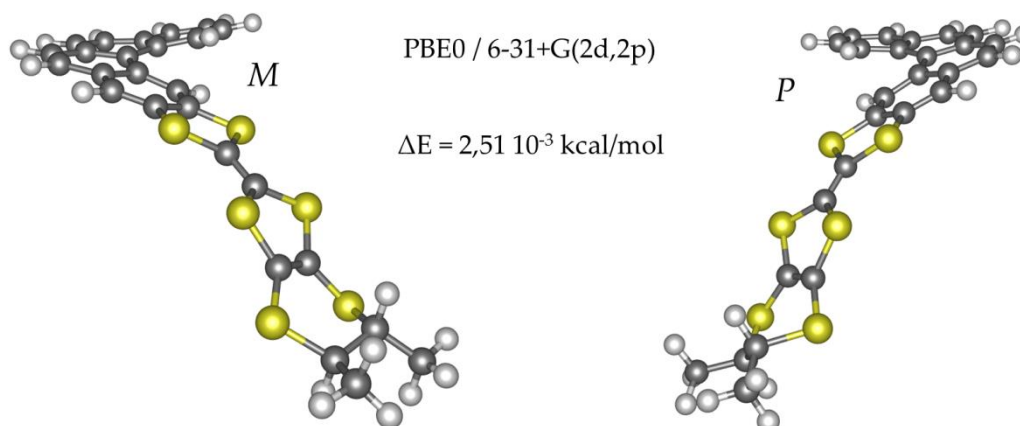


Figure 2.19 : Géométrie optimisée de M-2 (gauche) et P-2 (droite) par calcul DFT

Pour pallier ce problème de stabilité, nous avons envisagé de synthétiser le même type de molécule mais en incluant le TTF dans l'hélicène formant ainsi un [5]-hétérohélicène. Par rapport à la synthèse précédente, cela revient à cycliser le stilbène 6 de l'autre côté des bromes en position y2 à la place de la position y1 formant ainsi 7' (Figure 2.20).

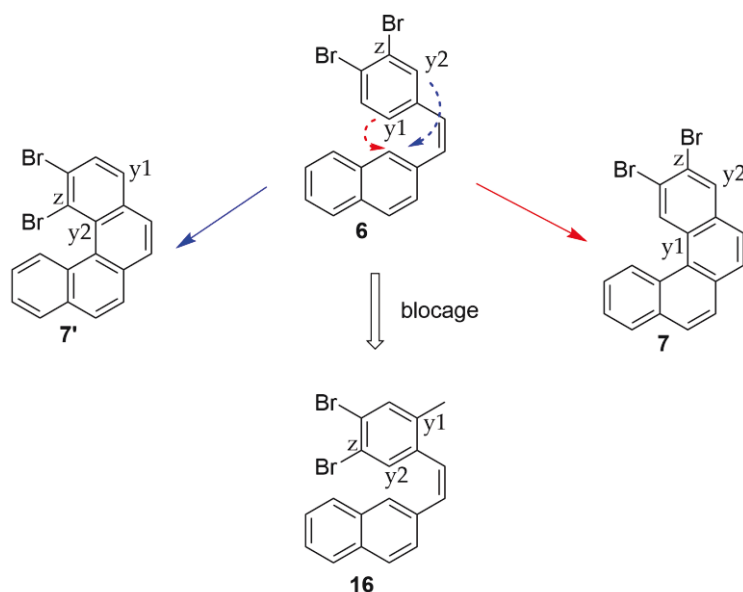


Figure 2.20: Schématisation de l'obtention du TTF-pseudoH5

Cependant, ce produit n'est pas obtenu précédemment, supposant une préférence de cyclisation en position y1. Pour forcer la cyclisation en position y2, nous avons choisi de bloquer la position y1 par un méthyle. Ainsi le schéma réactionnel est similaire au précédent avec l'utilisation pour la réaction de Wittig de l'aldéhyde **15** au lieu du **5** (Schéma 2.7). On obtient ainsi le stilbene **16** qui est ensuite utilisé dans la réaction de photocyclisation.

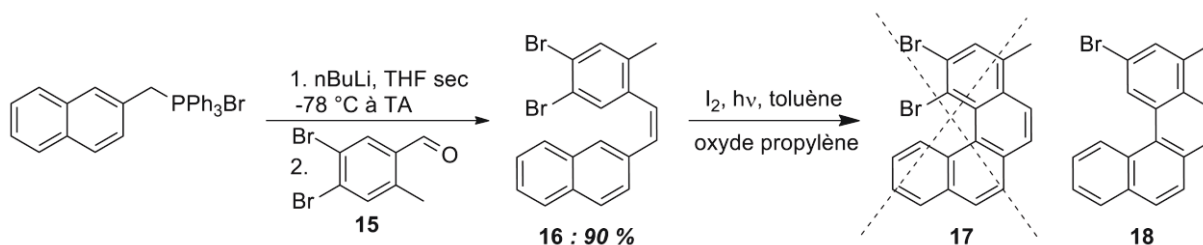


Schéma 2.7 : Schéma réactionnel visant à la formation du TTF-pseudoH5

Malheureusement, la photocyclisation dans ce cas-là ne fonctionne pas bien (faible rendement) et ne conduit pas au produit attendu **17**. À la place, le produit **18** est formé. **18** correspond bien à la fermeture en position y avec cependant la perte du brome adjacent en position z. Cette particularité a été étudiée par calcul et sera discutée dans la partie suivante (III). Devant l'impossibilité de former **17**, nous avons abandonné cette voie de synthèse et donc l'obtention d'un TTF inséré dans l'hélicène.

4. TTF-H6

Nous avons par la suite envisagé l'emploi de [6]-hélicènes, dont la préparation a été décrite par T. Biet lors de sa thèse.^{30,32} Ceux-ci sont connus pour être stables configurationnellement et la séparation des deux hélices est faisable notamment par

HPLC. Les équivalents en [6]-hélécène des molécules **1** et **2**, respectivement **27** et **28**, ont été synthétisés selon le schéma réactionnel suivant (Schéma 2.8).

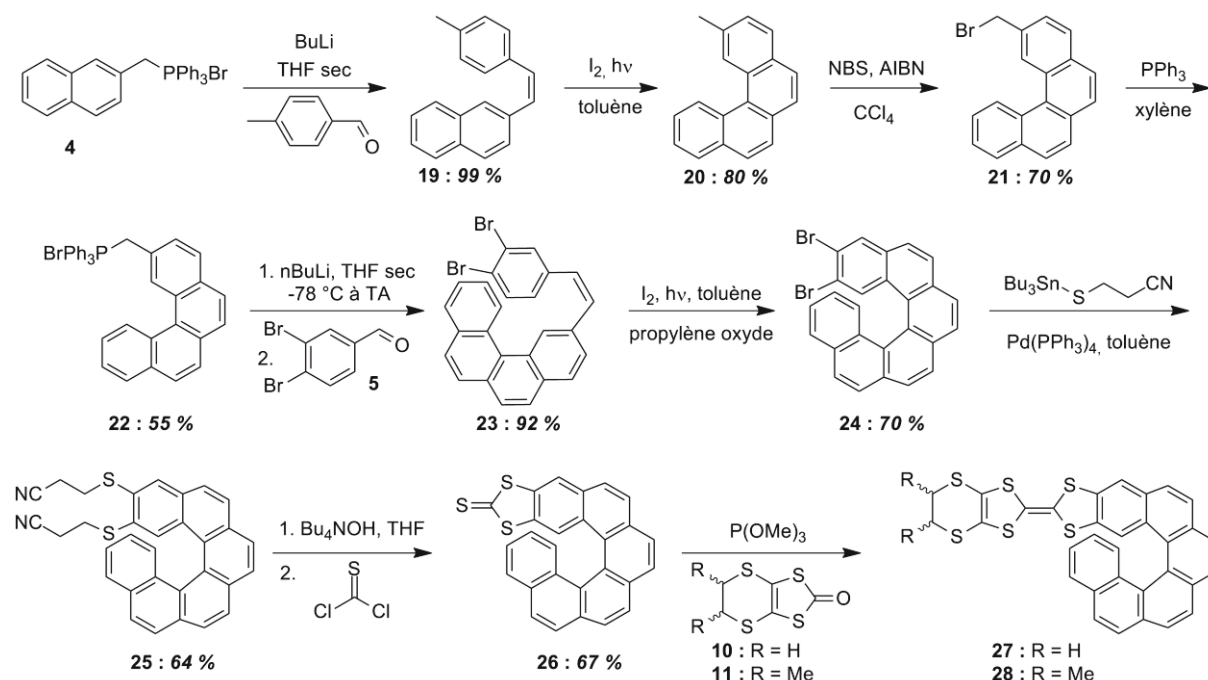
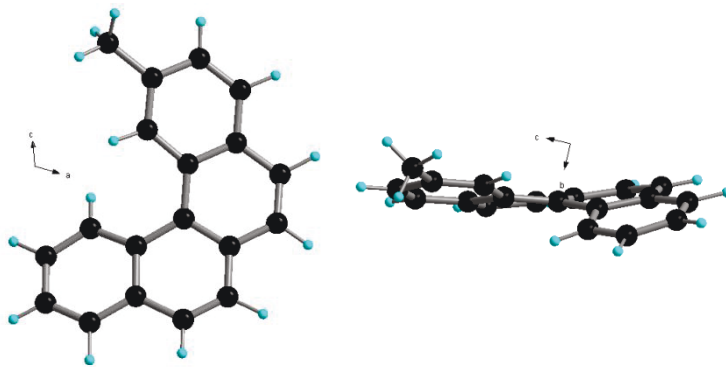


Schéma 2.8 : Schéma réactionnel conduisant aux TTF-H6

Nous nous sommes intéressés plus en détail aux différents intermédiaires. Des cristaux de **20** ont été obtenus par évaporation d'un mélange pentane/dichlorométhane. La molécule cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique $P2_1$ du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique (Tableau 2.8).

Tableau 2.8 : Structure cristalline de **20** et paramètres principaux

20			
<i>Monoclinique</i>	$P2_1$		
$a = 8,685 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$		
$b = 7,325 \text{ \AA}$	$\beta = 110,78^\circ$		
$c = 11,036 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$		
$V = 656,4 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$		
Plaquette incolore	$R = 4,5 \%$		

20 présente une courbure de l'hélécène de $32,9^\circ$ ce qui est plutôt élevé pour un [4]-hélécène. Les molécules s'empilent selon l'axe b et s'alignent selon les axes a et c . On n'observe pas d'interaction forte au sein du cristal (Figure 2.21).

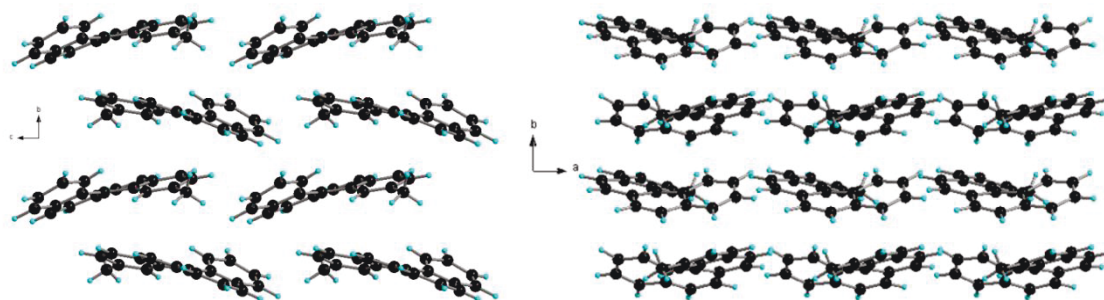


Figure 2.21 : Empilement des molécules **20** : projection selon l'axe *a* (gauche) et *c* (droite)

L'étude des [6]-hélicènes a été réalisée par Thomas Biet lors de sa thèse.³² Les deux hélices des molécules **27** et **28** ont été séparées par HPLC chirale. Elles ont toutes les deux donné lieu à des commutateurs redox chiroptiques.

Ces molécules ont donc répondu aux attentes vis-à-vis de l'obtention d'un commutateur. En ce qui concerne la fabrication d'un matériau conducteur chiral, les molécules sont prometteuses et la formation du sel conducteur reste à obtenir aussi bien pour **27** que pour **28**.

5. BisTTF-Hélicène

Au vu des bons résultats obtenus pour le TTF-H6 par Thomas Biet, une autre molécule cible a été définie. Cette molécule de BisTTF-H6 possède toujours un [6]-hélicène pour permettre la séparation des deux énantiomères, avec un TTF supplémentaire par rapport à **27** et **28**. Le BisTTF-H6 ainsi formé permettrait l'interaction spatiale des TTF grâce à leur proximité dans l'espace mais aussi une interaction au travers de l'hélicène car les deux TTF sont conjugués par ce biais. La même molécule mais avec seulement un [5]-hélicène entre les deux TTF peut aussi être envisagée (Figure 2.22).

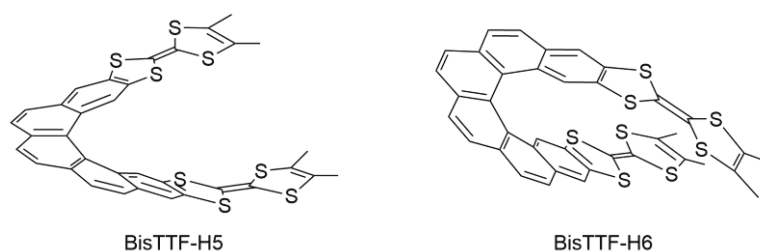


Figure 2.22 : Molécules cibles pour les BisTTF-Hélicènes

a) Synthèse de la molécule cible BisTTF-H6

La synthèse du BisTTF-H6 commence par la di-bromation du 2,7-diméthylnaphtalène **29** donnant **30**, suivie de la formation du di-bromure de phosphonium **31**. Puis une double réaction de Wittig, utilisant l'aldéhyde **5** comme précédemment, conduit au bis-stilbène **32**. **32** est obtenu sous la forme d'un mélange des trois diastéréomères possibles c'est-à-dire le *cis/cis*-**32**, le *trans/trans*-**32** et le

cis/trans-**32**. Les trois sont distinguables par RMN et peuvent être partiellement séparés par chromatographie sur colonne. Les trois diastéréomères sont ensuite mis à réagir en mélange dans la réaction de photocyclisation pour donner le 2,3,14,15-tétabromo-[6]-hélicène **33** (H₆Br₄). Puis une tétra réaction de Stille conduit au composé **34** dont la structure aux rayons X sera décrite plus loin. Ensuite, **34** est déprotégé par de l'hydroxyde de tétrabutylammonium et le tétrathiolate ainsi formé réagit avec du thiophosgène pour former la bisThione-H6 **35**. Malheureusement, cette dernière réaction n'a pas conduit à la formation de **35**. Par conséquent, la dernière étape n'a pas été faite (Schéma 2.9). Il sera intéressant de persévérer sur cette synthèse et de recommencer, ce qui n'a pas été fait dans cette thèse par manque de temps.

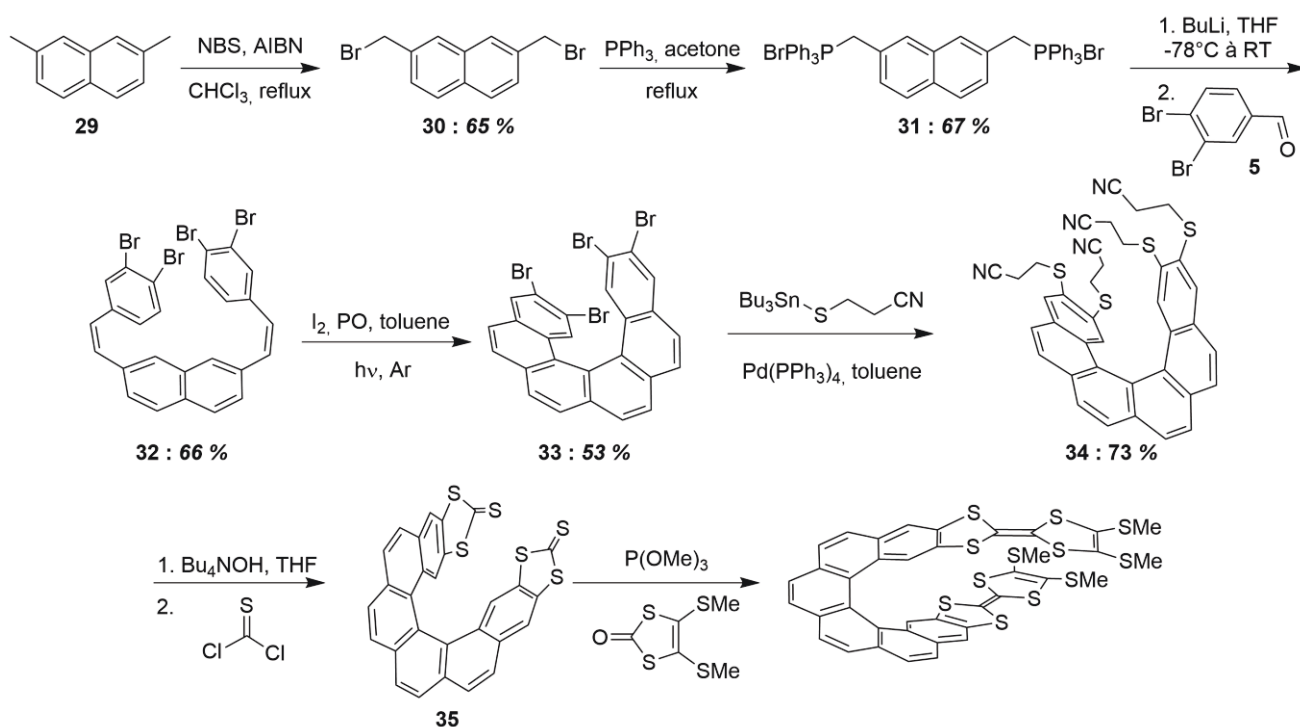
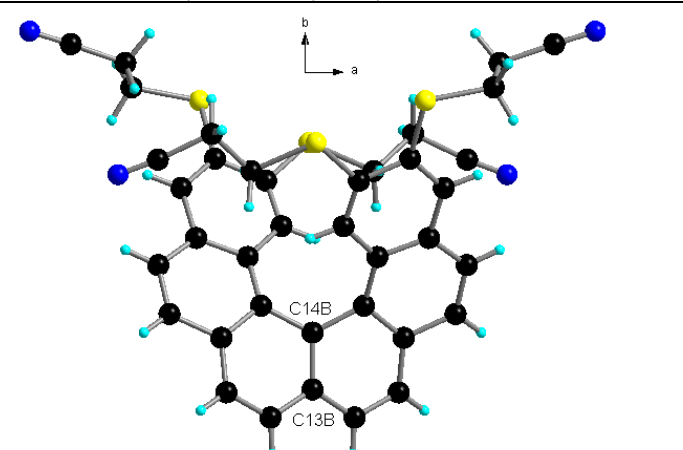


Schéma 2.9 : Schéma réactionnel conduisant aux BisTTF-H6

b) Structures Rayons X

Par évaporation d'un mélange CH₂Cl₂/AcOEt 9:1 des cristaux de **34** ont été obtenus. **34** cristallise dans le groupe non-centrosymétrique *P2* du système monoclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique. L'axe 2 coupe la molécule en deux en passant au travers des carbones C13B et C14B (Tableau 2.9).

Tableau 2.9 : Structure cristalline de **34** et paramètres principaux

34		
<i>Monoclinique</i>	<i>P2</i>	
$a = 12,297 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 10,094 \text{ \AA}$	$\beta = 102,65^\circ$	
$c = 13,209 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1599,8 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
Prisme jaune	$R = 5,5 \%$	

Pour ce qui est de l'empilement, on peut voir que selon l'axe *a*, la molécule ressemble à un V. Ces V s'empilent tous dans le même sens selon *b* et en tête-bêche selon *-c*. On constate la présence d'interaction N—H entre l'azote du nitrile et un proton aromatique de l'hélicène ($d_{\text{N-H}} = 2,5 \text{ \AA}$ en rouge) (Figure 2.23).

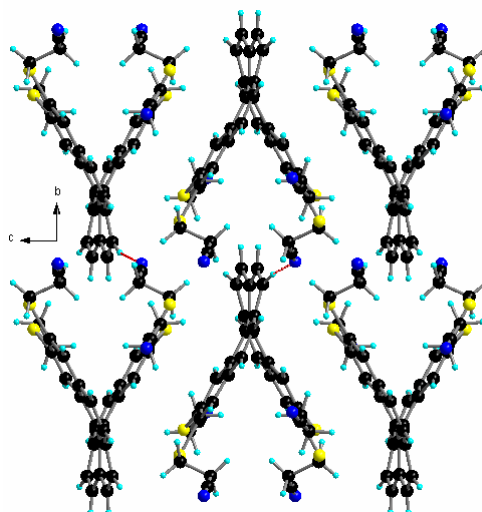


Figure 2.23 : Empilement des molécules **34** : projection selon l'axe *a*

c) BisTTF-H5

Au vu de l'encombrement généré par les TTF aux extrémités de l'hélicène, on peut envisager qu'une molécule similaire avec un [5]-hélicène entre les TTF à la place du [6]-hélicène pourrait être stable configurationnellement, permettant la séparation des deux énantiomères. Dans ce but, la synthèse d'un BisTTF-H5 selon le même principe que pour le BisTTF-H6 a été entamée (Schéma 2.10).

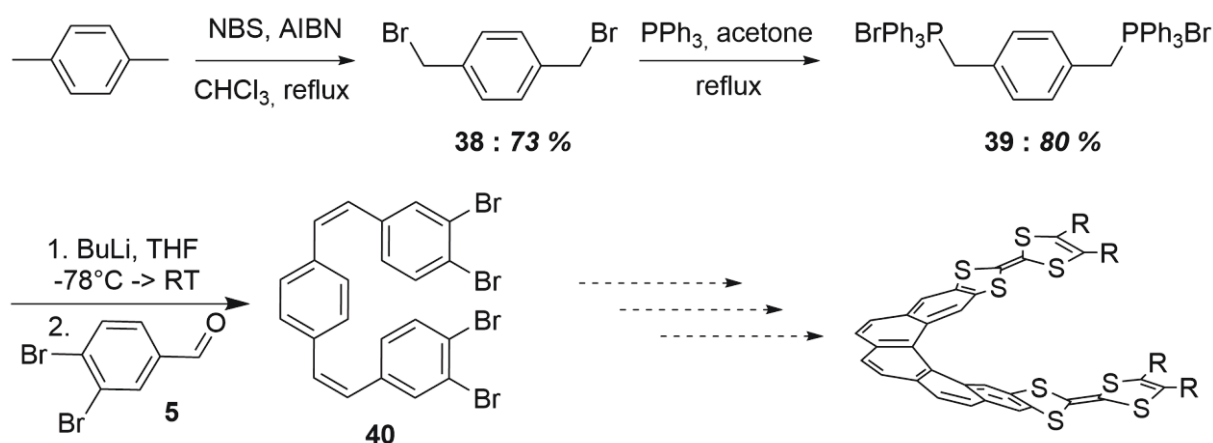


Schéma 2.10 : Schéma réactionnel conduisant aux BisTTF-H5

Au lieu de partir d'un naphthalène on démarre cette fois d'un phényle pour arriver à un hélicène avec un cycle de moins que précédemment. Le phényle de départ est donc le *para*-xylène qui est di-bromé pour former **36** qui donne par réaction avec de la phosphine le di-bromure de phosphonium **37**. La double réaction de Wittig avec l'aldéhyde **5** conduit à la formation du bis-stilbène **38**. Le mélange *cis/cis-38*, *cis/trans-38*, *trans/trans-38* est partiellement séparé par chromatographie sur colonne et analysé par RMN, technique qui permet de distinguer les trois conformères. Par manque de temps, la suite de la synthèse n'a pas pu être effectuée.

Cependant, par évaporation d'un mélange pentane/CH₂Cl₂, des cristaux du *trans/trans-38* ont été obtenus. Il cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique avec une demi-molécule indépendante dans l'unité asymétrique. L'axe 2 coupe donc le phényle central en deux selon l'axe *c*. Les deux doubles liaisons sont en conformation *trans*, elles sont de plus désordonnées sur deux positions (Tableau 2.10).

Tableau 2.10 : Structure cristalline du *trans/trans-38* et paramètres principaux

<i>trans/trans-38</i>		
<i>Monoclinique</i>	$P2_1/n$	
$a = 8,432 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 7,370 \text{ \AA}$	$\beta = 101,60^\circ$	
$c = 16,456 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1001,7 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
Plaquette jaune	$R = 7,6 \%$	

La projection selon l'axe *c* montre que la molécule est plane. Malgré leur planarité, les molécules ne semblent pas interagir entre elles, on n'observe pas d'empilement particulier (Figure 2.24).

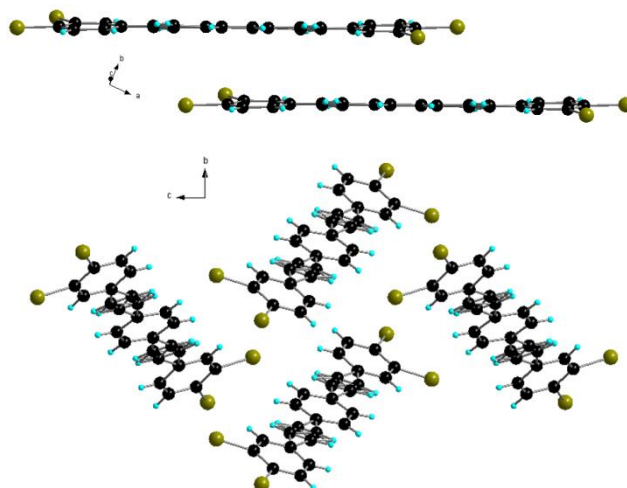


Figure 2.24 : Agencement des molécules *trans/trans*-38 ; projection selon *c* (haut) et selon *a* (bas)

6. Conclusion

Pour conclure sur cette partie TTF-Hélicène, on peut dire que ces molécules ont déjà montré leur intérêt pour la formation de commutateur chiroptique avec les TTF-H6 et que les BisTTF-Hélicènes sont donc prometteurs eux aussi. Un premier sel avec un donneur TTF-hélicène a été obtenu et bien qu'il ne présente pas le meilleur agencement pour la formation d'un bon conducteur il confirme la possibilité de faire des matériaux conducteurs avec ce type de donneur. De plus, les BisTTF-hélicènes semblent eux aussi être de bons candidats pour la formation de matériaux, leur synthèse reste donc une perspective importante de ce projet.

III. Étude théorique de la réaction de photocyclisation

On s'intéresse ici à la réaction de photocyclisation qui permet de transformer un dérivé de stilbène en héliène. Cette réaction est intéressante car elle peut en théorie conduire à plusieurs composés différents étant donné que le stilbène de départ présente plusieurs sites potentiellement réactifs (Figure 2.25).

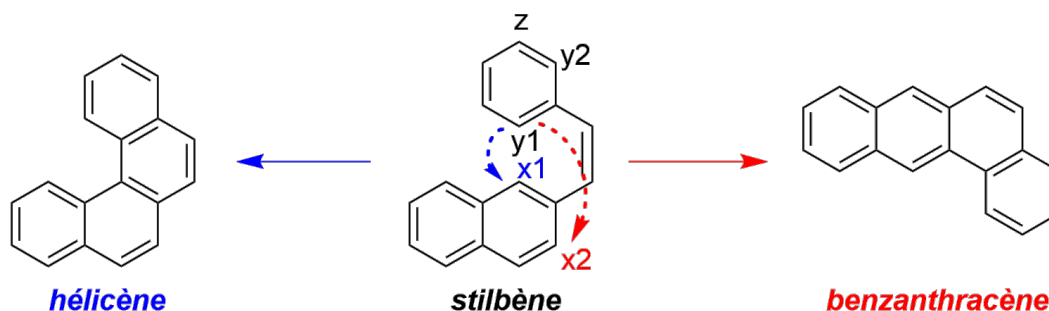


Figure 2.25 : Définition des positions possibles de réaction sur le stilbène pour la photocyclisation

Au niveau du naphthalène, la liaison peut être créée soit en position x1 ce qui conduit à la formation d'un héliène, soit en position x2 ce qui forme un benzanthrène. De plus pour chacune des formes précédentes, on a la possibilité de créer deux espèces car au niveau du benzène on trouve aussi deux positions réactives y1 et y2. Ces deux positions peuvent être équivalentes ou non selon les substituants présents sur le cycle benzénique.

Ainsi la photocyclisation peut, en théorie, conduire à quatre espèces différentes. Dans ce cas, pourquoi n'observe-t-on pas la formation de toutes ces molécules ?

On s'intéresse plus particulièrement au cas où le cycle benzénique est substitué par deux bromes consécutifs (molécule 6) ce qui entraîne une non-équivalence des positions y1 et y2. En effet, nous avons constaté lors de la synthèse de 7 qu'un deuxième produit était formé. Nous nous sommes intéressés à son identification ainsi qu'à la recherche d'une explication théorique de son obtention. De plus, nous avons vu que la formation de 17 n'était pas observée et que l'on obtenait à la place la molécule 18. Ce phénomène sera aussi expliqué.

Des molécules références, ayant un substituant en *para* sur le cycle benzénique et donc des positions y1 et y2 équivalentes, seront aussi étudiées car elles ne peuvent conduire qu'à la formation de deux produits distincts. Ces molécules permettront de discriminer la réactivité des positions x1 et x2.

Avant de parler des résultats expérimentaux et théoriques, le fonctionnement et les caractéristiques de la réaction de photocyclisation seront présentés.

1. Photocyclisation

a) Principe de la réaction

La réaction de photocyclisation qui nous intéresse est une réaction électrocyclique à six électrons, c'est-à-dire une réaction péricyclique qui implique la formation d'un cycle en passant par la création d'une liaison σ et la disparition d'une liaison π (Figure 2.26).

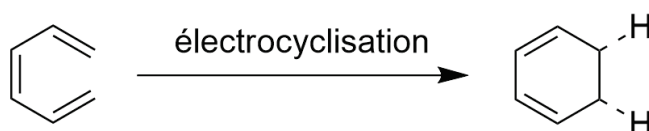


Figure 2.26 : Fermeture de cycle par électrocyclisation

Les règles de Woodward-Hoffmann,³³ qui ont été énoncées en 1965, concernent la conservation de la symétrie des orbitales lors d'une réaction péricyclique et permettent de déterminer la stéréosélectivité de la réaction en fonction des conditions : contrôle thermique ou photochimique, nombre d'électrons π impliqués.

Dans le cas de la réaction qui nous intéresse c'est-à-dire une réaction électrocyclique sous contrôle photochimique avec six électrons π impliqué, c'est la topologie de la LUMO qui est prise en compte pour déterminer la stéréosélectivité de la réaction. Ainsi, c'est un mécanisme conrotatoire (rotation des deux extrémités dans le même sens) qui est observé lors de la fermeture du cycle et donc des substituants en *trans* sont obtenus. De cette manière, pour cet exemple de cas d'école, la symétrie C_2 est conservée entre l'orbitale de départ et celle d'arrivée (Figure 2.27).

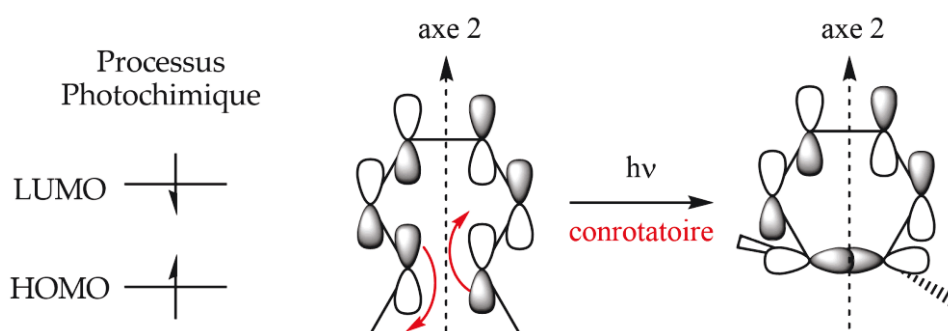


Figure 2.27 : Illustration du processus de fermeture de cycle photochimique conrotatoire

b) Conditions de la réaction

Deux types de conditions peuvent être utilisés comme décrit dans la partie I pour réaliser la réaction de photo-électrocyclisation oxydante. La première utilise de l'iode en quantité catalytique pour l'oxydation et a lieu en présence d'air lors de l'irradiation. La deuxième utilise de l'iode en quantité stœchiométrique associé à de l'oxyde de propylène pour neutraliser le HI formé par l'oxydation, le tout sous

atmosphère d'argon. La deuxième est une amélioration de la première car elle évite les réactions parasites dues à la présence de l'oxygène.

Pour les deux conditions, la réaction se fait dans le toluène, en solution diluée ($5 \cdot 10^{-3}$ M) pour éviter les réactions parasites telles que les cycloadditions, sous agitation et sous irradiation par une lampe à vapeur de mercure. La solution est maintenue à température ambiante par un système de refroidissement placé autour de la lampe.

2. Résultats expérimentaux

Pour l'étude théorique qui suit, nous nous sommes intéressés aux six stilbènes décrits dans la Figure 2.28 ainsi qu'aux produits obtenus par photocyclisation à partir de ces stilbènes c'est-à-dire les formes cyclisées mais non-oxydées notées dihydro-hélicènes ainsi que les formes cyclisées et oxydées que sont les hélicènes. Le stilbène **6** est décomposé en deux formes **6A** et **6B** selon l'orientation du cycle dibromobenzène (Figure 2.32).

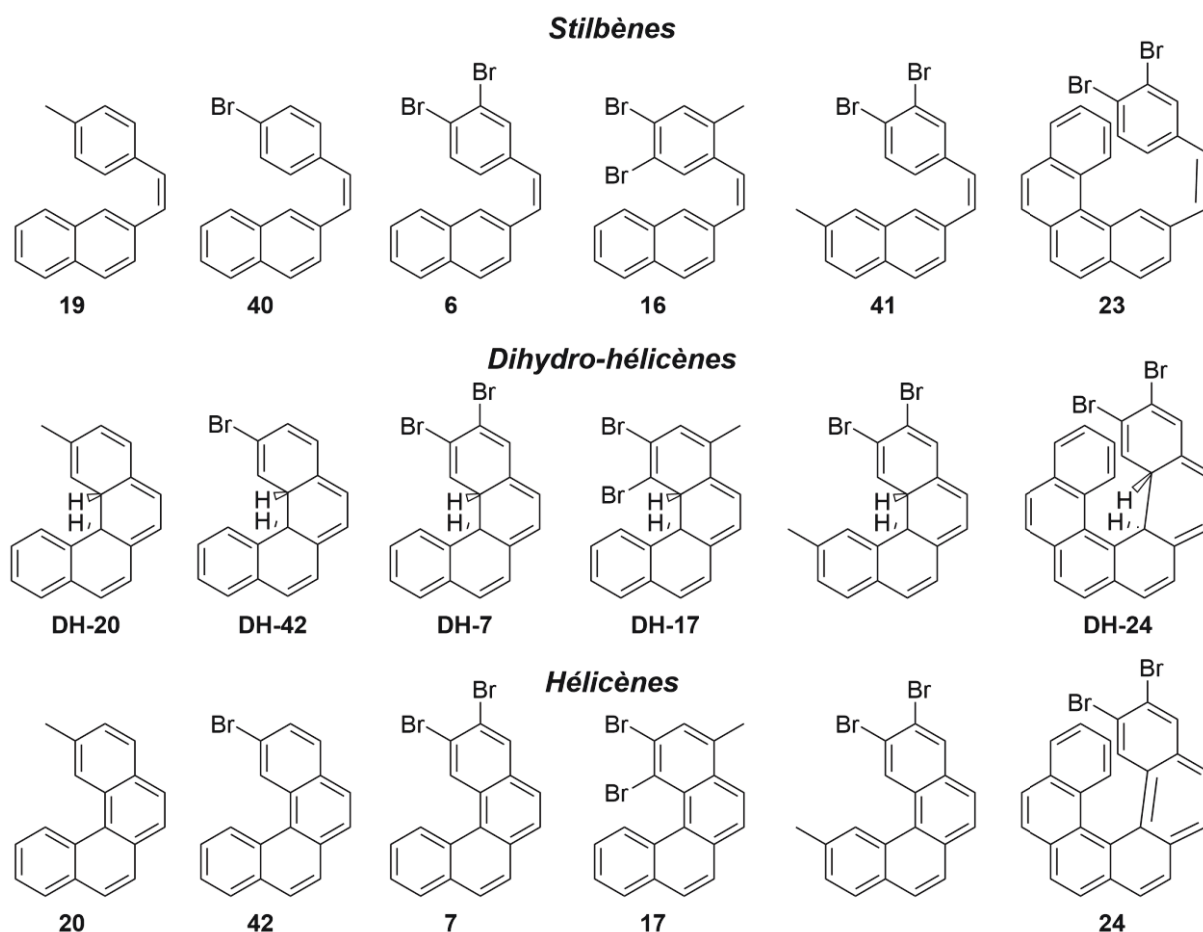


Figure 2.28 : Présentation des molécules étudiées

Dans le cas des stilbènes n'ayant qu'un seul substituant tel que le StH4Me **19** et le StH4Br **40**, on observe la formation d'un seul composé qui est l'hélicène attendu

H4Me **20** et H4Br **42** (Schéma 2.11). Ces molécules servent de référence car elles présentent des positions y1 et y2 équivalentes. Comme le composé de type benzanthracène n'est pas obtenu on peut supposer que la position x2 n'est pas activée et que seuls les produits de type hélicène seront obtenus.

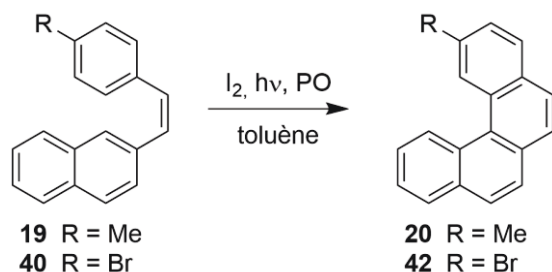


Schéma 2.11 : Photocyclisation de stilbènes monosubstitués

Tous les autres stilbènes possèdent deux bromes comme substituants et présentent donc deux positions y1 et y2 non-équivalentes.

Dans le cas du StH4Br₂ **6**, on observe la formation de deux produits distincts qui ne sont pas séparables par chromatographie. Après caractérisation, il s'avère que les deux composés ne sont pas des isomères. En effet, l'hélicène H4Br₂ **7** attendu est obtenu à partir de **6A** ainsi qu'un autre hélicène **42** qui ne possède plus qu'un seul brome. Les deux correspondent à la cyclisation en position x1, aucun produit de type benzanthracène n'étant obtenu. Cela confirme la tendance observée pour les stilbènes monosubstitués précédents. Le deuxième produit H4Br **42** correspond quant à lui à la cyclisation en position y2 suivi par la perte du brome adjacent en position z (issu de **6B**). On obtient un rapport 2:1 entre **7** et **42**. On en déduit donc que les deux positions y1 et y2 sont actives avec une cyclisation plus favorable en y1 au vue du rapport entre les produits et une perte de brome qui reste à expliquer pour la position y2. On peut supposer que cette perte est due à un encombrement stérique trop important (Schéma 2.12).

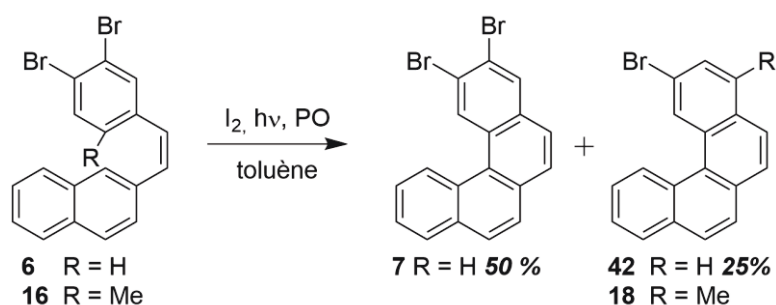


Schéma 2.12 : Photocyclisation de stilbènes dibromés

Dans le cas du stilbène **16**, la position y1 qui semble être la plus favorable a été bloquée, il ne reste donc plus que la position y2 pour faire la cyclisation. Comme précédemment, la cyclisation a bien lieu mais avec la perte du brome adjacent ce qui conduit à la formation de l'hélicène **18** au lieu du **17**. De plus le rendement de la

réaction n'est pas bon ce qui montre que la réaction ne se fait pas très bien, confirmant que la position y2 est plus défavorable que la position y1 (Schéma 2.12).

Le cas du stilbène **41** est très similaire au StH4Br₂ **6** car le méthyle qui a été ajouté n'occupe aucune des positions d'intérêt. Étonnamment, la photocyclisation dans ce cas-là n'a rien donné de concluant. Le même phénomène a été observé avec un benzène au lieu d'un naphthalène : un phénanthrène aurait dû être obtenu mais la réaction n'a rien donné (Schéma 2.13).

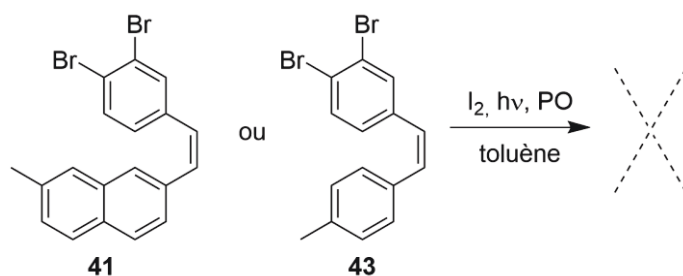


Schéma 2.13 : Photocyclisation de stilbènes dibromés avec un méthyle

Enfin, le cas du StH6Br₂ **23** est lui aussi similaire si ce n'est qu'un [6]-hélécène est obtenu à la place d'un [4]-hélécène. Expérimentalement, l'hélécène **24** qui correspond à la fermeture en position y1, est isolé pur. Le composé **44** ayant perdu un brome est probablement perdu sur la chromatographie (Schéma 2.14).

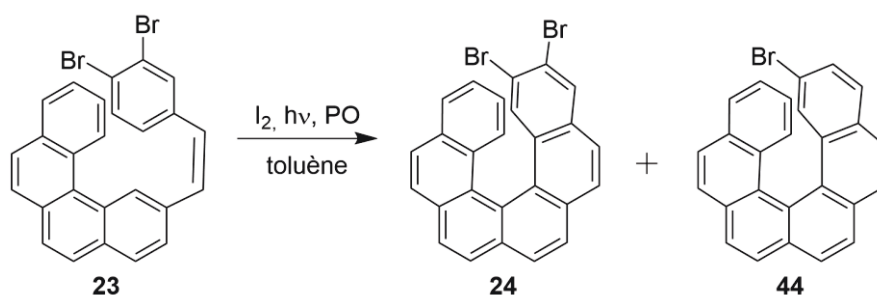


Schéma 2.14 : Photocyclisation d'un stilbène dibromé pour la formation d'un [6]-hélécène

Ces résultats expérimentaux vont être comparés aux calculs théoriques dans le but d'expliquer ce qui a été observé.

3. Étude théorique

a) Littérature

À ce jour, l'étude théorique des hélécènes s'intéresse essentiellement à la compréhension de leur racémisation thermique,³⁴ à leur propriété d'aromaticité³⁵ ainsi qu'à la simulation de leurs propriétés chiroptiques.³⁶ Rares sont les études portées sur la synthèse des hélécènes par la réaction de photocyclisation.

Cette réaction a été largement documentée par Mallory.³⁷ On trouve aussi l'explication de la formation préférentielle des hélicènes plutôt que des benzanthracènes par une étude de Hückel³⁸ et plus récemment par DFT.³⁹ La synthèse des phénanthrènes par photocyclisation est nettement plus documentée que celle des hélicènes.⁴⁰ Notamment, le méta-bromophénanthrène, qui possède un brome en position équivalente à z et donc similaire à nos molécules, est décrit une fois, succinctement, comme étant instable.⁴¹

Une étude complète de cette réaction sur les hélicènes n'a donc pas été effectuée jusqu'à maintenant.

b) Calculs effectués

Les calculs ont été effectués avec le programme Gaussian09.⁴² La géométrie de l'état fondamental en phase gaz des stilbènes **19**, **40**, **6**, **16**, **41** et **23**, des dihydro-hélicènes ainsi que des hélicènes **20**, **42** et **7** a été optimisée par la méthode DFT (Density Functional Theory) à l'aide d'une fonctionnelle hybride PBE0⁴³ et d'une base de type Pople augmentée et polarisée 6-311++G(2df,2pd). Un calcul des fréquences a confirmé que la géométrie correspond bien à un point stationnaire qui est un minimum global sur la surface d'énergie potentielle.

L'énergie des états excités en phase gaz de tous les stilbènes a été calculée par TD-DFT (Time Dependent DFT) en considérant les quinze premières excitations d'un singulet vers un singulet et en plus les cinq premières excitations d'un singulet vers un état triplet dans le cas des molécules **40**, **6A** et **6B**. Les transitions ou raies calculées ont été élargies avec le logiciel GaussSum en utilisant des fonctions gaussiennes de largeur à mi-hauteur fixée à 3000 cm⁻¹ afin de retrouver des spectres comparables à l'expérience.⁴⁴

Les fonctions de Fukui (qui sont définies un peu plus loin) ont été calculées pour tous les stilbènes en conservant la géométrie avec N+1 électrons pour f⁺ et N-1 électrons pour f. Pour l'analyse de population et l'intégration locale des fonctions de Fukui, une méthode de Hirshfeld⁴⁵ qui prend en compte les interactions électrostatiques interatomiques a été utilisée.

Les images des orbitales moléculaires, des fonctions de Fukui et des différences de densité ont été générées grâce à un programme automatique conçu au laboratoire nommé ABSiCC interfacé à Pov-Ray.⁴⁶ Les valeurs de seuil d'isodensité ont été définies pour correspondre à une intégration de 30 % pour les orbitales et les fonctions f⁺ et f et de 50 % pour les différences de densité et la fonction f^{dual}.

Les états de transition, qui correspondent à l'étape de cyclisation pour passer de la forme stilbène (**40**, **6A** et **6B**) à la forme dihydro-hélicène (**DH-42**, **DH-7**, **DH-17**), ont

été localisés par une méthode STQN QST3 (Synchronous Transit and Quasi-Newton).⁴⁷

c) Résultats

On s'intéresse à la réaction de photocyclisation qui démarre du stilbène (**40**), passe par l'état de transition de la cyclisation (noté **ET-40**) puis par la forme cyclisée dihydro-hélicène (**DH-42**) pour former l'hélicène (**42**) par oxydation à l'iode. L'étude complète a été effectuée pour les stilbènes **40**, **6A** et **6B**. Dans le cas des autres molécules, nous ne nous sommes intéressés qu'à la forme de départ.

○ Fonctions de Fukui

Ces molécules présentent un système π -étendu qui peut être sujet à un réarrangement électronique dans le cas d'un gain ou d'une perte d'électron. Dans ce cas, se baser uniquement sur la topologie des orbitales frontières HOMO et LUMO peut être erroné. Il faut les avoir au préalable comparées aux fonctions de Fukui⁴⁸ car les orbitales proches en énergie telles que la HOMO-1 ou la LUMO+1 peuvent aussi intervenir.

Les fonctions de Fukui se basent sur la densité électronique et permettent d'étudier la variation et le réarrangement de cette dernière au cours de l'ajout ou du retrait d'un électron. Cela s'avère être un outil performant pour étudier des problèmes de réactivité.⁴⁹

La fonction f^- correspond à la perte d'un électron et donc à la diminution de la densité électronique. Elle est définie par la densité pour n électrons moins celle pour $n-1$ électrons et met en évidence les zones nucléophiles en bleu c'est-à-dire le site où était l'électron. S'il n'y a pas de réarrangement électronique au sein de la molécule alors f^- sera équivalente au carré de la HOMO car l'électron perdu est issu de cette orbitale (Figure 2.29).

À l'inverse, la fonction f^+ correspond au gain d'un électron et donc à l'augmentation de la densité électronique. Elle est définie par la densité pour $n+1$ électrons moins celle pour n électrons et met en évidence les zones électrophiles en bleu c'est-à-dire le site où l'électron va. S'il n'y a pas de réarrangement électronique alors f^+ sera équivalente au carré de la LUMO car l'électron en plus est en principe ajouté à cette orbitale (Figure 2.29).

$$\begin{aligned} \text{Fonction } f^+ &= Q_{n+1} - Q_n & f^+ &\leftrightarrow \text{LUMO}^2 \\ \text{Fonction } f^- &= Q_n - Q_{n-1} & f^- &\leftrightarrow \text{HOMO}^2 \\ \text{Fonction } f^{\text{dual}} &= f^+ - f^- \end{aligned}$$

Figure 2.29 : Définition des fonctions de Fukui

On définit aussi la fonction f^{dual} qui synthétise l'information fournie par les fonctions f^+ et f^- et qui représente la réactivité. Elle est définie par la différence entre la fonction f^+ et la fonction f^- et met en évidence à la fois les sites nucléophiles et les sites électrophiles (Figure 2.29).⁵⁰

Les fonctions de Fukui ayant été définies, on peut les comparer aux orbitales frontières (Figure 2.30) en gardant à l'esprit qu'elles sont équivalentes au *carré* des orbitales. Le cas de la molécule **6A** nous servira d'exemple car les résultats sont très similaires pour toutes les molécules qui seront illustrées en annexe.

En comparant la LUMO de **6A** avec la fonction f^+ et la HOMO avec la fonction f^- on peut dire que la densité électronique des fonctions de Fukui se situe aux mêmes endroits et ressemble aux coefficients des orbitales. On en déduit qu'il n'y a pas de réarrangement électronique significatif dans nos molécules ce qui veut dire que l'on peut se baser aussi bien sur les orbitales frontières que sur les fonctions de Fukui.

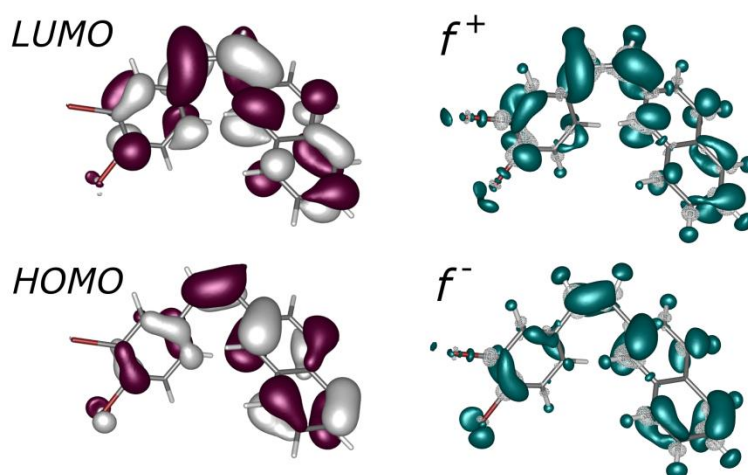


Figure 2.30 : Orbitales frontières et fonctions de Fukui de la molécule **6A**

○ Orbitales frontières

Dans le cas d'une réaction photochimique comme celle que l'on étudie c'est la forme de la LUMO qui prédomine car la molécule est excitée par l'irradiation. Cela est confirmé par la symétrie de nos LUMO qui sont toutes similaires.

En effet, c'est une réaction électrocyclique avec un mécanisme conrotatoire. Dans notre cas, on constate que le stilbène n'est pas plan, il présente un angle dièdre d'au moins 35° entre les unités naphthalène et benzène que l'on voit sur les orbitales moléculaires (Figure 2.30). On observe que les carbones impliqués dans la cyclisation sont déjà en position favorisant le recouvrement et ce avant la rotation conrotatoire formant le composé cyclisé *trans*. C'est bien dans la LUMO que ce recouvrement est liant alors qu'il est anti-liant dans la HOMO.

On peut remarquer tout d'abord dans la LUMO l'absence de coefficient sur le carbone x2 correspondant à la formation des benzanthracènes (Tableau 2.11). Un coefficient nul signifie que cette position n'est pas du tout activée et qu'il ne peut pas y avoir de réaction sur x2. Cette première constatation explique pourquoi aucune molécule de type benzanthracène n'a été obtenue expérimentalement (Figure 2.31).

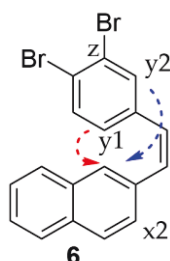


Figure 2.31 : Rappel des positions d'intérêt de la molécule 6

Le deuxième élément à noter est la présence de coefficients non nuls sur les deux carbones y1 et y2 du benzène qui peuvent réagir. Ces deux positions ne sont pas équivalentes dans le cas de **6A** et la position y1 présente un coefficient plus grand que y2 (Tableau 2.11). Les deux positions y1 et y2 sont donc toutes les deux actives avec une préférence pour la position y1 (Figure 2.31).

Tableau 2.11 : Contribution des coefficients de la LUMO de **6A** au niveau des carbones d'intérêts

6A	% x1	% x2	% y1	% y2
LUMO	13	0	6	3

Sur les quatre molécules qui peuvent théoriquement être formées, on déduit grâce aux orbitales frontières que seules deux d'entre elles sont en réalité possibles. Deux hélicènes différents peuvent être obtenus mais aucun benzanthracène ne peut être formé.

○ États excités

On s'intéresse aux orbitales frontières ce qui nécessite de considérer la première transition possible et donc de calculer les états excités. Dans le cas des stilbènes de départ, huit conformères différents peuvent exister comme présentés sur la Figure 2.32. Plusieurs ont été optimisés pour pouvoir calculer leurs états excités et trois d'entre eux sont représentées sur la Figure 2.33.

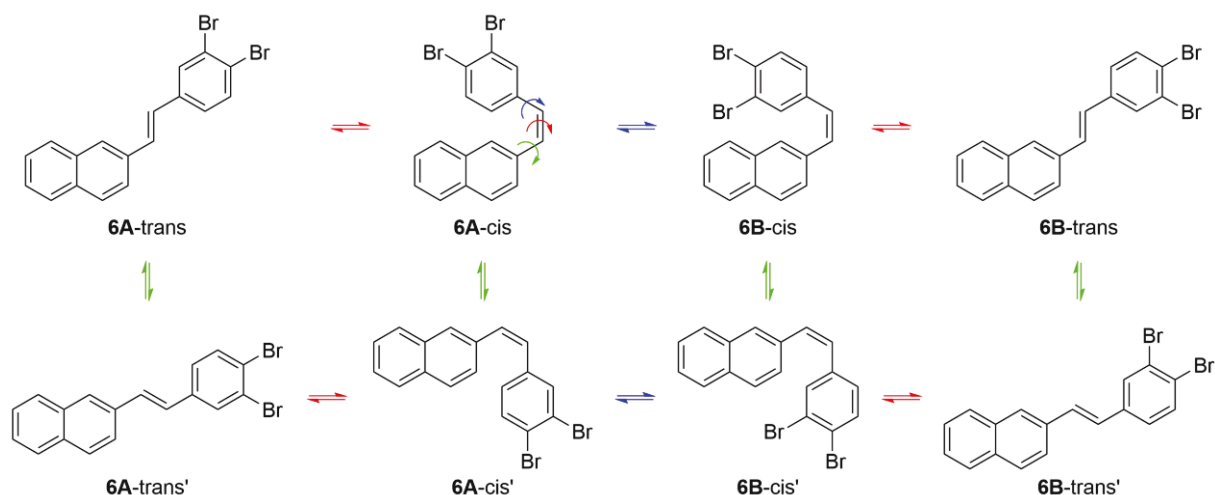


Figure 2.32 : Définition des huit conformères de **6**

Par ailleurs, on sait que la lampe utilisée pour l'irradiation a des maximums d'émission à 254, 313, 366, 405, 436 et 577 nm ainsi que des flux d'énergie plus faibles entre ces longueurs d'ondes.

La Figure 2.33 représente la superposition des spectres d'absorption théoriques et expérimentaux en sachant que le spectre expérimental est un mélange de conformères.

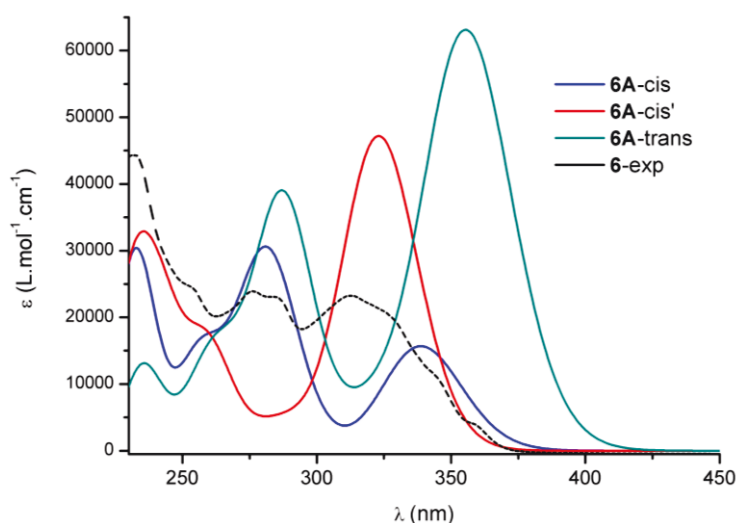


Figure 2.33 : Spectre d'absorption de **6** expérimental et théorique

On constate que plusieurs bandes d'absorption du spectre expérimental correspondent aux longueurs d'onde d'émission de la lampe (Figure 2.33). Notamment, la première bande qui se situe entre 300 et 350 nm, dans laquelle tombe l'intense émission à 313 nm, est responsable de l'excitation de la molécule de S_0 vers S_1 et ce quelle que soit la forme étudiée. Par ailleurs, la deuxième bande entre 250 et 300 nm semble due à la deuxième transition pertinente de S_0 vers S_3 , S_2 ou S_4 selon la molécule (Tableau 2.12).

Tableau 2.12 : Énergies calculées par TD-DFT et excitations pertinentes pour trois conformères de **6**.
H pour HOMO et L pour LUMO

	excitation	Nombre d'onde	Longueur d'onde	Force d'oscillateur	Description transitions
6A-cis	$S_0 \rightarrow S_1$	29535	339	0,216	H→L (98%)
	$S_0 \rightarrow S_3$	35252	284	0,300	H-1→L (33%), H→L+1 (38%), H→L+2 (12%), H-3→L (5%), H-2→L (6%)
6A-cis'	$S_0 \rightarrow S_1$	30848	324	0,5786	H→L (92%)
	$S_0 \rightarrow S_2$	31962	313	0,1013	H-1→L (63%), H→L+1 (26%)
6A-trans	$S_0 \rightarrow S_1$	28134	355	0,863	H→L (99%)
	$S_0 \rightarrow S_4$	34789	287	0,517	H-1→L (24%), H→L+1 (67%)

Cette première transition peut être représentée par la différence de densité $\Delta\rho_1$ entre le premier état excité et l'état fondamental. f^{dual} et $\Delta\rho_1$ permettent d'étudier la réactivité même si f^{dual} prend mieux en compte la réorganisation électronique. On remarque dans le cas de nos molécules que f^{dual} et $\Delta\rho_1$ sont très similaires et indiquent les zones nucléophiles et électrophiles au sein de la molécule (Figure 2.34).

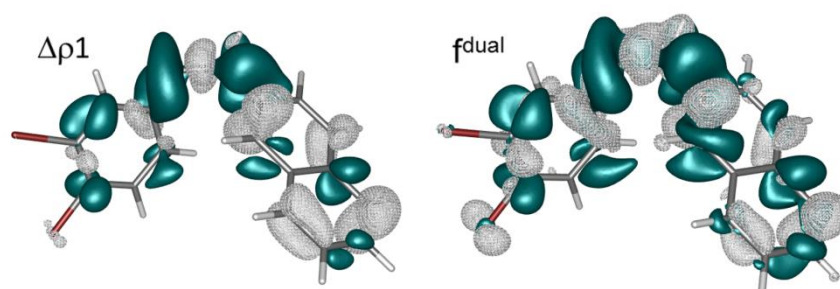


Figure 2.34 : Première transition et fonction f^{dual} pour l'étude de la réactivité de **6**

Les mêmes informations qu'avec les orbitales frontières peuvent être déduites. Le carbone x2 a un coefficient nul dans $\Delta\rho_1$ et quasi nul dans f^{dual} , il n'est donc pas réactif. Qui plus est, $\Delta\rho_1$ et f^{dual} représentent le déplacement d'électron lors de la transition. Les sites nucléophiles en blanc montrent là d'où vient l'électron (négatif) et les sites électrophiles en bleu là où va l'électron (positif). Les électrons semblent donc venir des positions y1 et y2 pour aller vers la position x1 (Tableau 2.13).

Tableau 2.13 : Forme condensée de f^{dual} pour les positions d'intérêts de **6A**

6A	f_{x1}^{dual}	f_{x2}^{dual}	f_{y1}^{dual}	f_{y2}^{dual}
	0,01	0,0039	-0,011	-0,0097

○ Diagramme énergétique

Le diagramme énergétique de la réaction de photocyclisation a été tracé pour les molécules **40**, **6A** et **6B**. À partir de ces trois stilbènes, la forme cyclisée non-oxydée est obtenue (dihydro-hélicènes). L'état de transition TS entre ces deux formes a été calculé, sa géométrie a été optimisée et le calcul de ses modes normaux de vibration n'a donné qu'une seule fréquence négative confirmant la géométrie obtenue.

Le diagramme énergétique a été tracé en tenant compte des valeurs thermodynamiques et en tenant compte de la présence en solution d'autres espèces telles que l'iode ou l'iodure d'hydrogène selon l'avancée de la réaction. L'enthalpie libre de réaction (ΔG) placée en ordonnée est définie à zéro pour l'hélicène attendu et comme la différence avec cet hélicène pour les autres molécules. Cela permet de comparer les diagrammes des trois molécules et d'en déduire que pour les trois molécules le chemin réactionnel est exactement le même, avec des écarts énergétiques entre les formes qui sont identiques (Figure 2.35).

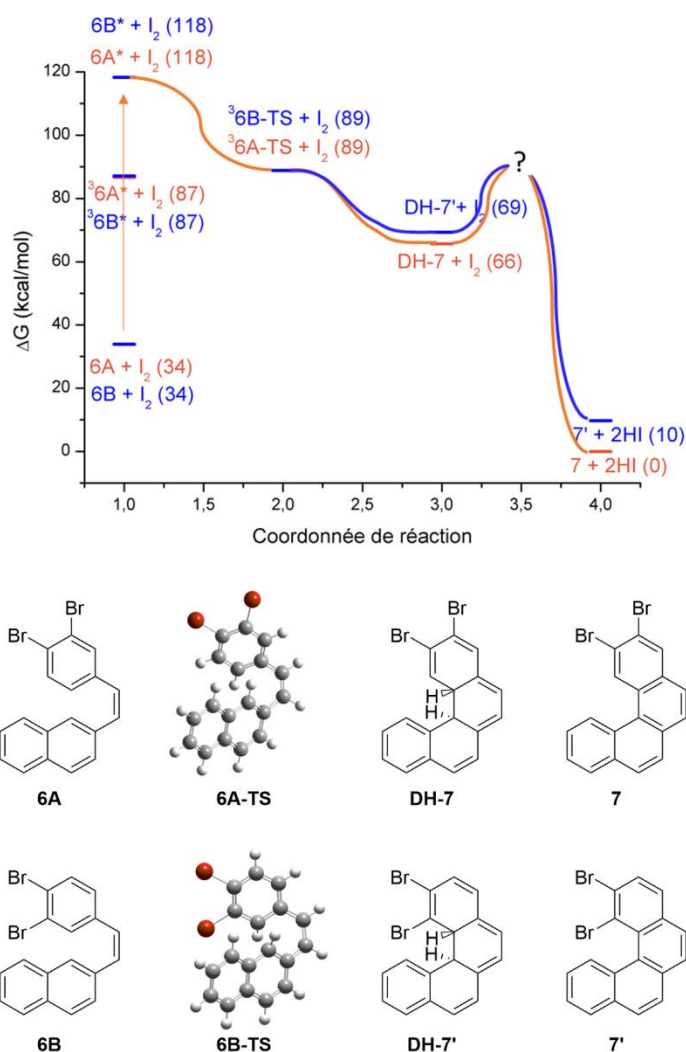


Figure 2.35 : Diagramme réactionnel calculé de **6A** et **6B** et géométrie des différentes formes

Le chemin réactionnel commence par l'excitation du stilbène de départ de son état fondamental S_0 à son premier état excité singulet S_1 . On remarque que l'état triplet T_1 est trop bas pour permettre à la réaction de se poursuivre.

Ensuite, l'état de transition de la molécule est atteint. L'optimisation de l'état de transition avec un état singulet ne fonctionne pas, on a donc un état de transition

triplet corroboré par les résultats obtenus dans la littérature pour la formation d'un phénanthrène.⁴⁰

Puis la forme cyclisée est obtenue. Si l'on se fie aux résultats décrits pour le phénanthrène alors la forme cyclisée n'est probablement pas stable. Auquel cas, elle peut soit retomber dans l'état fondamental de départ soit être déplacée vers la forme hélicène par oxydation par l'iode. Une fois l'hélicène formé, aucun retour en arrière n'est possible au vue de la différence énergétique.

Si l'on compare les diagrammes pour **6A** et **6B**, on remarque qu'ils sont identiques pour le stilbène excité ainsi que pour l'état de transition. En revanche, la forme cyclisée présente 3 kcal/mol d'écart entre le **DH-7** et **DH-7'** en faveur du **DH-7**. Cela peut expliquer le rapport de 2:1 obtenu entre **7** et **42**, **42** étant issu de **6B** avec une perte de brome en plus. Malheureusement, cela ne nous permet pas d'expliquer la perte du brome qui conduit à **DH-42** puis à **42**. En effet, ce faible écart d'énergie montre plutôt que **DH-7'** peut être formé et donc oxydé par l'iode pour donner **7'** ce qui n'est pas observé.

Le diagramme énergétique obtenu pour la réaction de photocyclisation de nos stilbènes est cohérent avec celui des phénanthrènes. Le chemin est globalement le même pour toutes nos molécules. Il ne permet pas de conclure sur la perte de brome observée.

Références du chapitre 2 :

1. a) R. H. Martin *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *13*, 649-660. b) Y. Shen, C.-F. Chen *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463-1535. c) M. Gingras *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968-1006. d) M. Gingras, G. Félix, R. Peresutti *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1007-1050. e) M. Gingras *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1051-1095.
2. Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7372-7385.
3. a) C. Nuckolls, T. J. Katz, L. Castellanos *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3767-3768. b) A. J. Lovinger, C. Nuckolls, T. J. Katz *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 264-268.
4. C. Nuckolls, T. J. Katz, T. Verbiest, S. Van Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kieseewalter, A. J. Lovinger, A. Persoons *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8656-8660.
5. J. Meisenheimer, K. Witte *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 4153.
6. a) M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420-3421. b) M. S. Newman, D. Lednicer *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4765-4770.
7. A. Urbano *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3986-3989.
8. M. Scholz, M. Mühlstaed, F. Dietz *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 665-668.
9. a) C. S. Wood, F. B. Mallory *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3373-3377. b) F. B. Mallory, C. S. Wood, J. T. Gordon *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3094-3102.
10. M. Flammand-Barbieux, J. Nasielski, R. H. Martin *Tetrahedron Lett.* **1967**, *6*, 743-744.
11. L. Liu, B. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769-3775.
12. a) A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, H. Kagan, G. Tsoucari *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2353-2354. b) H. Kagan, A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, R. H. Martin, J. P. Cosyn *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2479-2482. c) A. Moradpour, H. Kagan, M. Baes, G. Morren, R. H. Martin *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2139-2143.
13. H. A. Weidlich *Ber.* **1938**, *71*, 1203-1209.
14. M. S. Newman *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1683-1687.
15. Y. Altman, D. Ginsburg *J. Chem. Soc.* **1959**, 466-468.
16. L. Longbin, T. J. Katz *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3983-3986.
17. a) M. C. Carreño, S. García-Cerrada, A. Urbano *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7929-7930. b) M. C. Carreño, S. García-Cerrada, M. J. Sanz-Cuesta, A. Urbano *Chem. Commun.* **2001**, 1452-1453. c) M. C. Carreño, S. García-Cerrada, A. Urbano *Chem. Commun.* **2002**, 1412-1413. d) M. C. Carreño, S. García-Cerrada, A. Urbano *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4118-4131. e) A. Urbano, M. C. Carreño *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 699-708.
18. K. P. Vollhardt *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 539-556.
19. a) I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, D. Šaman, M. Tichý *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4046-4050. b) I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, Š. Vyskočil, D. Šaman *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1993-1996.
20. F. Teplý, I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, D. Šaman, L. Rulíšek, P. Fiedler *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9175-9180.
21. a) I. Starý, I. G. Stará, Z. Alexandravá, P. Sehnal, F. Teplý, D. Šaman, L. Rulíšek *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 495-499. b) Y. Kimura, N. Fukawa, Y. Miyauchi, K. Noguchi, K. Tanaka *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8480-8483.
22. M. Li, W. Yao, J.-D. Chen, H.-Y. Lu, Y. Zhao, C.-F. Chen *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 8373-8380.
23. a) I. Sato, R. Yamashima, K. Kadowaki, J. Yamamoto, T. Shibata, K. Soai *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1096-1097. b) P. Aillard, A. Voituriez, A. Marinetti *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 15263-15278.
24. H. Sugiura, M. Yamaguchi *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 58-59.

25. T. B. Norsten, A. Peter, R. McDonald, M. Wang, N. R. Branda *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7447-7448.
26. E. Anger, M. Srebro, N. Vanthuyne, C. Roussel, L. Toupet, J. Autschbach, R. Réau, J. Crassous *Chem. Commun.* **2010**, *50*, 2854-2856.
27. J.-I. Nishida, T. Suzuki, M. Ohkita, T. Tsuji *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3251-3254.
28. D. Schweinfurth, M. Zalibera, M. Kathan, C. Shen, M. Mazzolini, N. Trapp, J. Crassous, G. Gescheidt, R. Diederich *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13045-13052.
29. L. Pospíšil, L. Bednárová, P. Štěpánek, P. Slavíček, J. Vávra, M. Hromadová, H. Dlouhá, J. tarábek, F. Teplý *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10826-10829.
30. T. Biet, A. Fihey, T. Cauchy, N. Vanthuyne, C. Roussel, J. Crassous, N. Avarvari *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 13160-13167.
31. S. Yang, F. Pop, C. Melan, A. C. Brooks, L. Martin, P. Horton, P. Auban-Senzier, G. L. Rikken, N. Avarvari, J. D. Wallis *CrystEngComm* **2014**, *16*, 3906-3916.
32. Thèse Thomas Biet, Université d'Angers, **2012**
33. a) R. B. Woodward, R. Hoffmann *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 395-397. b) R. Hoffmann, R. B. Woodward *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 17-22.
34. a) S. Grimme, S. D. Peyerimhoff *Chem. Phys.* **1996**, *204*, 411-417. b) R. H. Janke, G. Haufe, E.-U. Würthwein, J. H. Borkent *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6031-6035.
35. a) J. M. Schulman, R. L. Disch *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 6669-6672. b) G. Portella, J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Solà *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2509-2521. c) J. Poater, R. Visser, M. Solà, F. M. Bickelhaupt *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1134-1142. d) F. Uzun, A. Tokatli *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *621*, 5-11.
36. a) F. Furche, R. Ahlrichs, C. Wachsmann, E. Weber, A. Sobanski, F. Vögtle, S. Grimme *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1717-1724. b) J. Autschbach, T. Ziegler *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 6930-6940. c) E. Botek, B. Champagne, M. Turki, J.-M. André *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 2042-2048. d) B. Jansik, A. Rizzo, H. Ågren, B. Champagne *J. Chem. Theo. Comput.* **2008**, *4*, 457-467. e) S. Abbate, F. Lebon, G. Longhi, F. Fontana, T. Caronna, D. A. Lightner *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9039-9043. f) V. Liégeois, B. Champagne *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 1261-1278. g) S. Abbate, G. Longhi, F. Lebon, E. Castiglioni, S. Superchi, L. Pisani, F. Fontana, F. Torricelli, T. Caronna, C. Villani, R. Sabia, M. Tommasini, A. Lucotti, D. Mendola, A. Mele, D. A. Lightner *J. Chem. Phys. C* **2014**, *118*, 1682-1695. h) Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 83-93.
37. a) F. B. Mallory, C. W. Mallory *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc. **1984**. b) K. B. Jørgensen *Molecules* **2010**, *15*, 4334-4358.
38. a) K. A. Muszkat, S. Sharafi-Ozeri *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 99-102. b) W. H. Laarhoven *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, *102*, 241-254.
39. S. Abbate, C. Bazzini, T. Caronna, F. Fontana, C. Gambarotti, F. Gangemi, G. Longhi, A. Mele, I. N. Sora, W. Panzeri *Tetrahedron* **2006**, *62*, 139-148.
40. a) J. Bao, P. M. Weber *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4164-4167. b) I. N. Ioffe, A. A. Granovsky *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4973-4990. c) Y. Harabuchi, K. Keipert, F. Zahariev, T. Taketsugu, M. S. Gordon *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 11987-11998.
41. F. B. Mallory, C. W. Mallory *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6041-6048.
42. *Gaussian 09 Revision D.1.*
43. a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868. b) C. Adamo, V. Barone *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158-6170.
44. N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839-845.

45. a) F. L. Hirshfeld *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129-138. b) J. P. Ritchie *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1829-1837.
46. Y. Morille, T. Cauchy *ABSiCC Automating Boring Stuff in Computational Chemistry* University of Angers, **2014**
47. a) C. Peng, H. B. Schlegel *Isr. J. Chem.* **1993**, *33*, 449-454. b) C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49-56.
48. R. G. Parr, W. Yang *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4049-4050. b) Y. Li, J. N. Evans *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7756-7759. c) P. Geerlings, F. De Proft *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3028-3042.
49. a) P. Geerlings, P. W. Ayers, A. Toro-Labbé, P. K. Chattaraj, F. De Proft *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 683-695. b) C. Cárdenas, N. Rabi, P. W. Ayers, C. Morell, P. Jaramillo, P. Fuentealba *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8660-8667.
50. V. Tognetti, C. Morell, P. W. Ayers, L. Joubert, H. Chermette *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14465-14475.

Chapitre 3 :

Les molécules discotiques de symétrie 3

I. Molécules discotiques de symétrie 3

1. Molécules discotiques chirales

a) Le motif DABP

L'unité 3,3'-diamino-2,2'-bipyridine notée DABP a été étudiée dès 1995 par Meijer et coll.¹ Ces derniers ont démontré la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires fortes dans les DABP mono-acylées et les DABP di-acylées. Ces liaisons hydrogène imposent à la molécule une conformation transoïde. La force des liaisons hydrogène est estimée par RMN selon le déplacement chimique des fonctions NH des amides qui se situe entre 13-15 ppm (Figure 3.1).

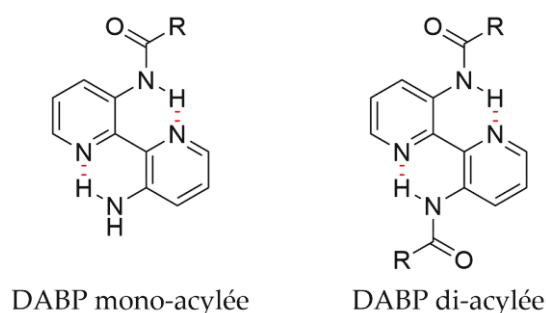


Figure 3.1 : Unité DABP mono- et di-acylée

b) Cœur BTA-DABP

Le motif DABP a été utilisé par Meijer dans le contexte de ses recherches sur les cristaux liquides. L'unité DABP associée au cœur central BTA (benzène-1,3,5-tricarboxamide) répondait au besoin d'un cœur étendu aromatique discotique ayant un diamètre supérieur à 20 Å et capable de faire des liaisons hydrogène. Ce cœur BTA-DABP a un diamètre de 28 Å et contient des liaisons hydrogène intramoléculaires qui le rigidifient.

Un modèle CPK du cœur BTA-DABP a mis en évidence la symétrie 3 adoptée par la molécule à cause de l'encombrement stérique. En effet, les trois fonctions amides sont orientées dans le même sens imposant la configuration C3 (Figure 3.2).²

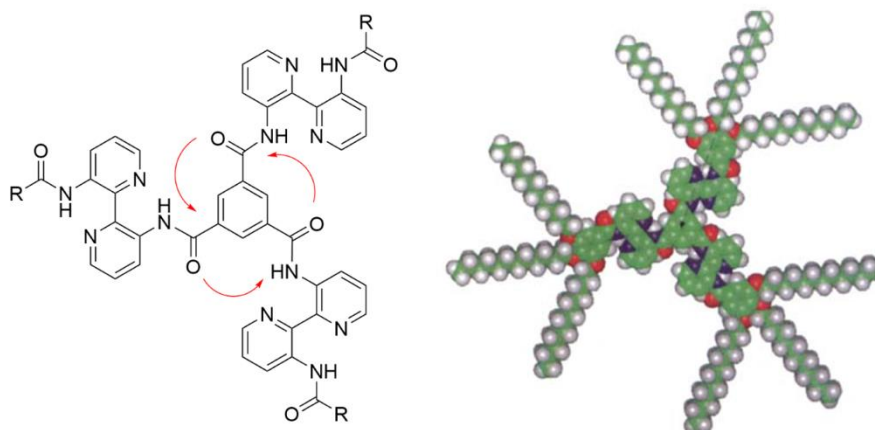


Figure 3.2 : Cœur BTA-DABP de symétrie 3 et modèle CPK²

De plus, il s'avère que la molécule n'est pas parfaitement plane. En effet, les motifs DABP sont inclinés par rapport au cœur central BTA. Les trois DABP se tournent dans le même sens induisant une conformation en hélice qui confère une chiralité hélicoïdale à la molécule et donc l'existence de deux formes *M* et *P* (Figure 3.3).³

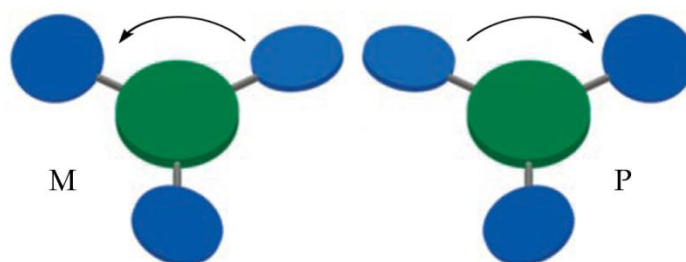


Figure 3.3 : Représentation schématique de la structure en hélice du cœur BTA (vert) – DABP (bleu)

c) Molécules de symétrie 3 avec le cœur BTA-DABP

○ Molécule

On s'intéresse maintenant à des molécules ayant un cœur BTA-DABP sur lequel des substituants sont fixés aux trois extrémités. Le substituant le plus classique dans la littérature concernant ces molécules est un benzène sur lequel sont fixés trois groupements alkoxy R. On trouve deux types de chaînes R : des achirales et des chirales (Figure 3.4).

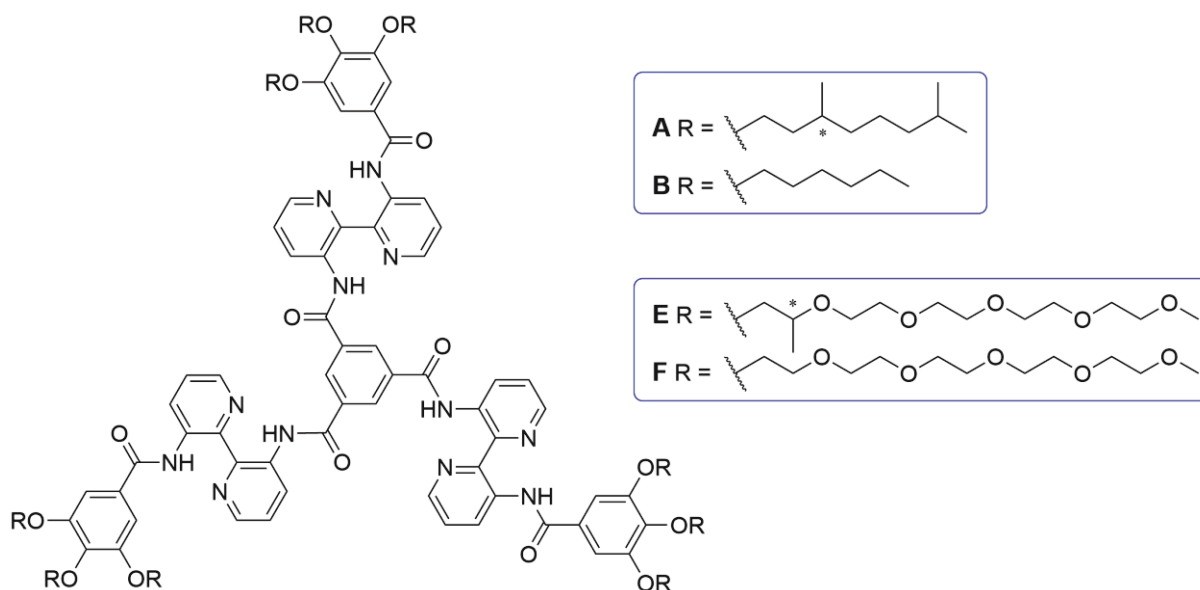


Figure 3.4 : Définition des molécules étudiées dans cette partie

○ Assemblage en solution

Une particularité de ces molécules discotiques de symétrie 3 est leur capacité à s'assembler pour former des structures 1D. Les molécules s'empilent en se décalant les unes par rapport aux autres pour favoriser les interactions π - π formant ainsi un assemblage supramoléculaire hélicoïdal (Figure 3.5).²⁻³

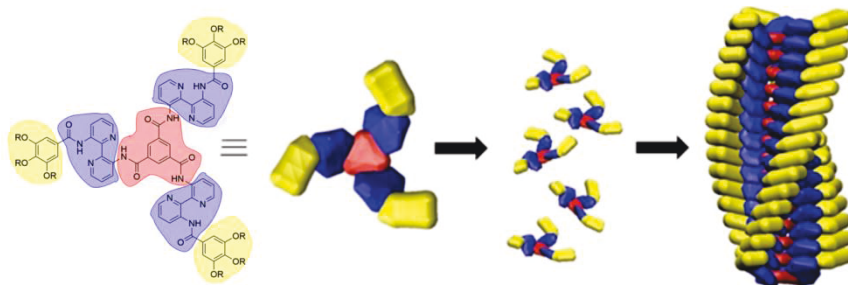


Figure 3.5 : Schématisation de l'assemblage supramoléculaire hélicoïdal de molécules discotiques BTA-DABP

Cet assemblage est composé d'interactions π - π au niveau du cœur, de liaisons hydrogène intramoléculaires au niveau des DABP qui donnent la structure en hélice et d'interactions de Van der Waals au sein des chaînes alkyles (Figure 3.6).⁴ Ces différentes interactions peuvent être mises en évidence par plusieurs techniques de caractérisation qui permettent notamment de déterminer les conditions dans lesquelles les assemblages sont formés.

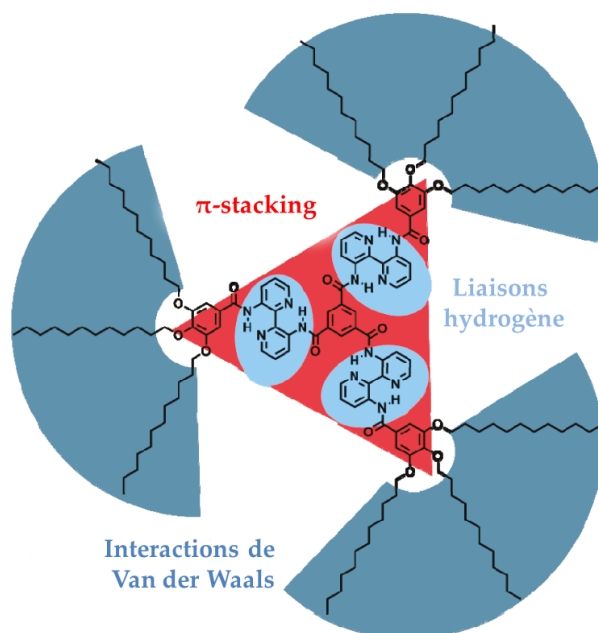


Figure 3.6 : Mise en évidence des différentes interactions possibles des molécules de type BTA-DABP

En effet, l'étude par spectroscopie UV-visible de **A** indique la formation d'agrégats dans des solvants apolaires tel que le dodécane et à température ambiante. Par chauffage dans le dodécane, les agrégats se dissocient. De même, dans des solvants plus polaires tel que le dichlorométhane, les molécules sont seules, on n'observe pas d'association. Ceci se traduit par des décalages au niveau du spectre d'absorption ainsi que par des transitions ayant plus ou moins de structure fine (Figure 3.7).³

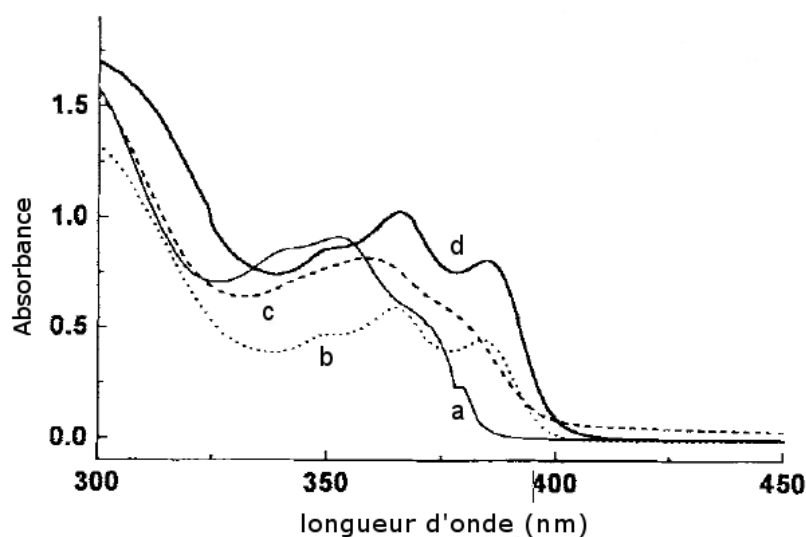
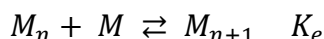


Figure 3.7 : Spectre UV de **A** ; dans CHCl_3 (a), dans le dodécane (b), dans le dodécane à 100 °C (c) en film (d)³

L'étude par spectroscopie IR montre la présence de liaisons hydrogène fortes. Cela se traduit au niveau du spectre par un pic caractéristique du NH de l'amide vers 3300 cm^{-1} . De plus, le pic pour les fonctions CO des amides se déplace entre la molécule seule et la molécule au sein de l'assemblage.⁵

Enfin, les interactions de Van der Waals entre les chaînes alkyles sont visibles par diffraction de rayons X ou par modélisation de l'assemblage (Figure 3.6).

L'assemblage de ces molécules discotiques de symétrie 3 ayant un cœur BTA-DABP telles que **A** et **B** se fait selon un mécanisme isodesmique.⁶ Le modèle isodesmique d'auto-assemblage supramoléculaire 1D définit une constante d'équilibre K_e identique pour chaque addition d'une molécule selon l'équation suivante.



Ce type de mécanisme donne lieu à des courbes sigmoïdes pour représenter le degré d'association en fonction de la température ou de la concentration (Figure 3.8).⁶

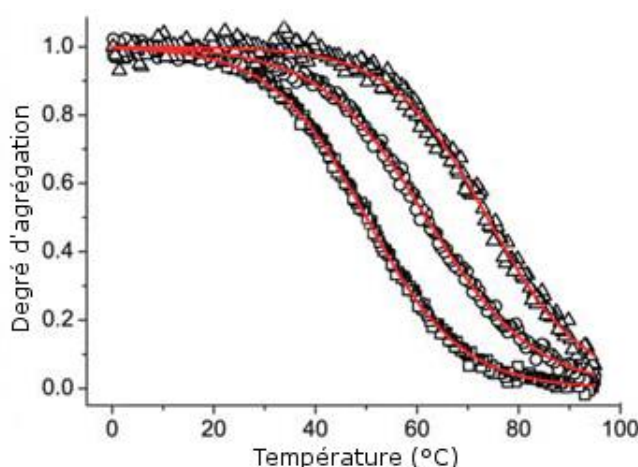


Figure 3.8 : Degré d'agrégation de **A** dans le méthylcyclohexane (CD à 286 nm) pour différentes concentrations avec le fit sigmoïde correspondant⁶ ; (□) $1,0 \cdot 10^{-5}$ M, (○) $5,0 \cdot 10^{-5}$ M, (Δ) $3,5 \cdot 10^{-4}$ M

○ Chiralité en solution

Pour confirmer la formation d'un assemblage hélicoïdal qui présente donc une chiralité intrinsèque il faudrait n'obtenir qu'une seule hélice préférentiellement. Ainsi, des groupements R chiraux (Figure 3.4) ont été utilisés dans le but d'imposer l'hélicité de l'assemblage par la configuration (R) ou (S) fixée sur la molécule. La chiralité des objets supramoléculaires formés est étudiée par dichroïsme circulaire (CD).

Les résultats obtenus dans la littérature montrent que si les groupements R sont achiraux il n'y a pas de signal CD dans les conditions d'obtention des agrégats. Cela indique que des hélices *M* et *P* sont présentes dans la solution en proportion égale.

Dans le cas où les groupements R sont chiraux, dans un solvant polaire le signal obtenu est nul impliquant que la molécule seule ne donne pas de réponse en CD car la chiralité se situe sur les chaînes alkyles qui n'absorbent pas en UV-visible. Par conséquent la présence d'un signal CD non nul atteste de la formation d'agrégats chiraux (Figure 3.9).⁷

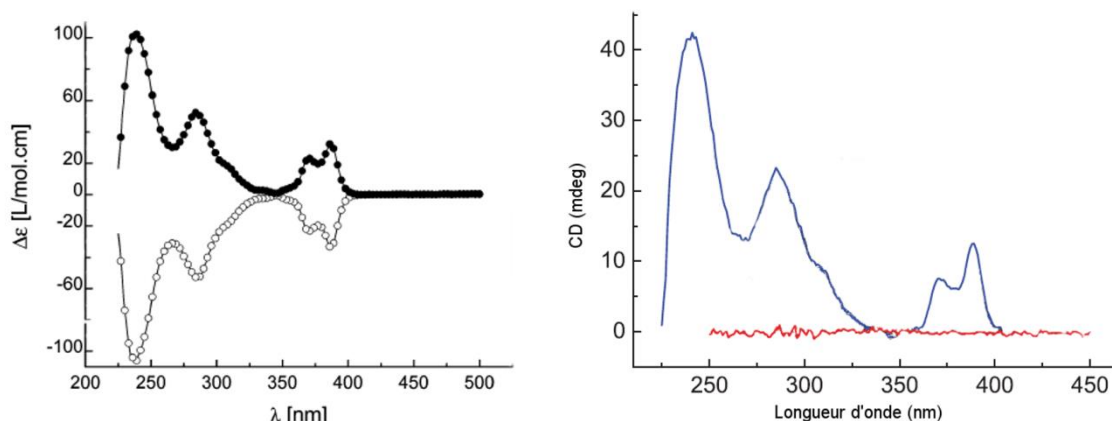


Figure 3.9 : Signal CD de (R)-A (●) vs (S)-A (○) dans l'octane à $2,5 \cdot 10^{-5}$ M à gauche⁸ et spectre CD de (R)-A à 14 μ M dans le méthylcyclohexane (bleu) et le chloroforme (rouge) à droite⁷

Dans les conditions de formation des agrégats c'est-à-dire dans un solvant apolaire, un signal à effet Cotton est observé. Cela prouve que les agrégats formés sont chiraux et présents sous une seule forme (*M* ou *P*). Cette forme est déterminée par la configuration (*R*) ou (*S*) des groupements chiraux de la molécule car le signal enregistré avec la configuration (*S*) est opposé à celui pour la configuration (*R*) (Figure 3.9).⁷⁻⁸

Il y a donc induction de chiralité de la molécule vers l'assemblage (Figure 3.10). La chiralité des chaînes est transposée par les DABP pré-organisées en hélice. On observe notamment une transition en CD dans les bandes des DABP.

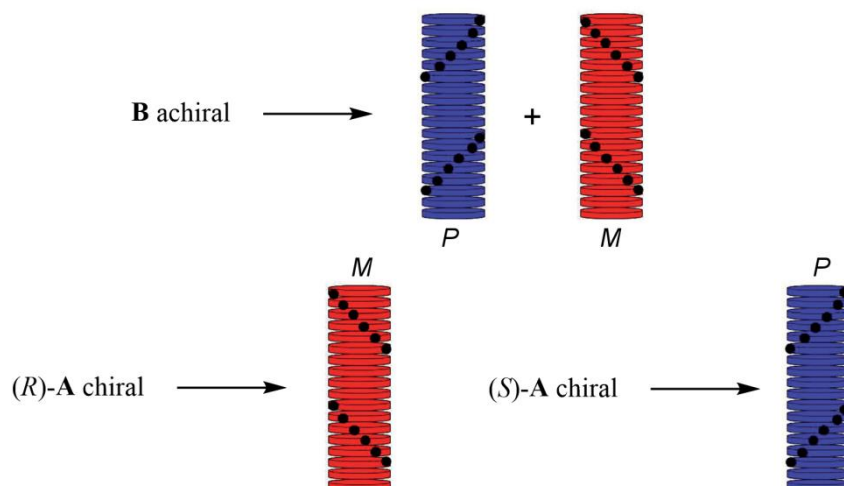


Figure 3.10 : Schématisation de l'induction de chiralité de la molécule à l'assemblage supramoléculaire

○ Amplification de chiralité

Après avoir démontré la formation d'agrégats chiraux pour ces molécules discotiques, Meijer s'est intéressé aux phénomènes non-linéaires d'amplification de chiralité tels que le principe du « sergent et des soldats » (S&S) et la « règle de la majorité » (MR) qui ont été mis en évidence par Green.^{9,12}

Le principe du S&S agit quand un sergent chiral arrive à commander l'hélicité de n soldats achiraux en imposant le sens de rotation de l'assemblage. Pour le tester, on ajoute x % de sergents dans les soldats et on mesure le CD. On cherche la valeur de x pour laquelle le signal CD est aussi fort que celui des sergents purs. Plus x est petit, plus l'effet du S&S est efficace. Ce principe a été démontré par Green en 1989 sur des polyisocyanates qui adoptent une conformation hélicoïdale.⁹

Le principe du S&S est testé pour la molécule (S)-**A** comme sergent, avec la molécule **B** en tant que soldat. La courbe traçant la valeur du signal CD pour une longueur d'onde donnée en fonction de la fraction x de sergent introduit, permet de représenter le caractère non-linéaire de l'effet observé et de déterminer le pourcentage x (Figure 3.11). 2,5 % de (S)-**A** sont nécessaires pour organiser en hélice chirale toutes les molécules **B**. Ces 2,5 % donne un signal CD aussi intense que celui de la molécule (S)-**A** pure. Cela signifie qu'un sergent peut commander 80 soldats.^{3,10}

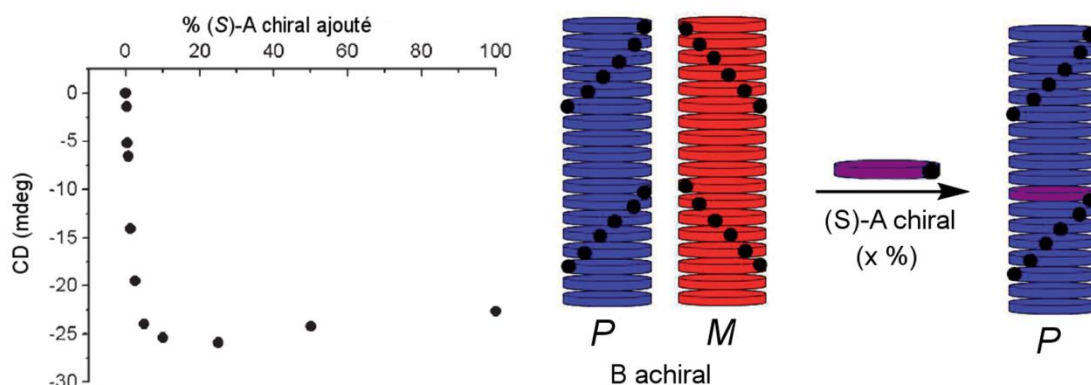


Figure 3.11 : Principe du « sergent et des soldats » : à gauche valeur du CD en fonction du % de sergents (S)-A chiral ajouté et à droite schématisation du principe

L'effet S&S peut être d'une extrême efficacité comme dans cet exemple de Haino¹¹ avec une molécule discotique telle que **C** ou **D** n'ayant pas de cœur BTA-DABP. Dans ce cas, seulement 0,01 % de (S)-**C** sont requis pour organiser les soldats **D** (Figure 3.12).

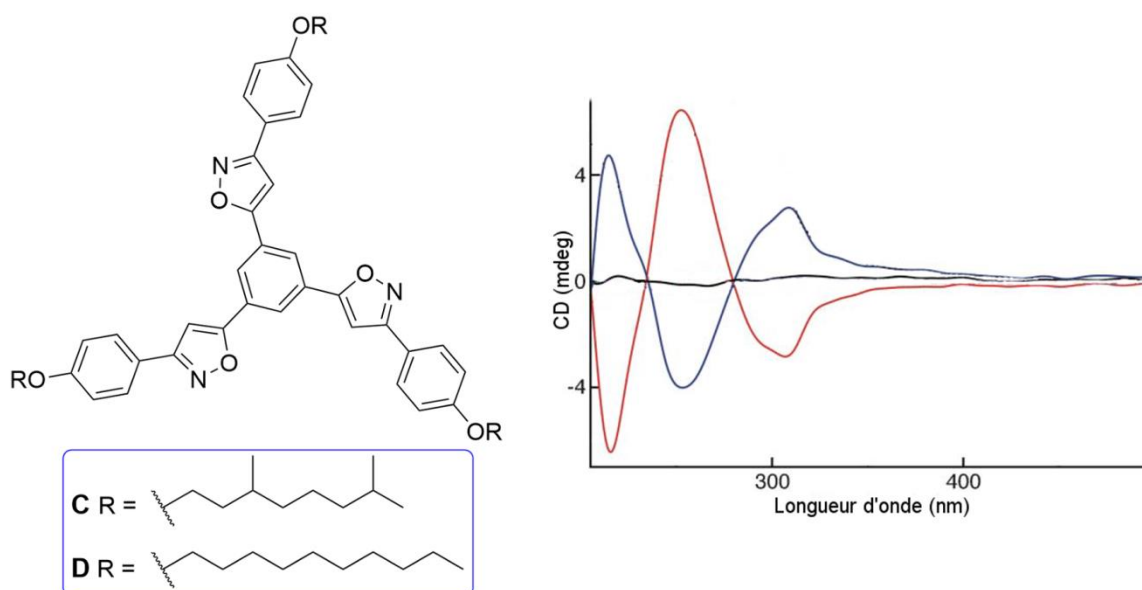


Figure 3.12 : Molécules **C** et **D** à gauche. A droite, spectre CD de **D** (noir, $0,1 \cdot 10^{-3}$ M), **D** ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) avec 0,01 % de (R)-**C** (rouge) et **D** ($0,1 \cdot 10^{-3}$ M) avec 0,01 % de (S)-**C** (bleu)¹¹

Le principe de la règle de la majorité MR, revient à dire que la majorité l'emporte. Cela signifie qu'un faible excès de l'un des énantiomères suffit à imposer le sens de l'hélice à toutes les molécules en faveur du sens que préfère la molécule en excès. Pour tester cette règle, on réalise un mélange des deux énantiomères avec un excès y de l'un ($ee = y\%$) et on mesure le signal CD. On cherche le y qui donne un signal aussi fort que l'énantiomère en excès pur. Plus y est petit, plus c'est la MR est efficace.

La MR a été démontrée par Green en 1995 sur des polyisocyanates qui ne demandent que 8 % d'excès énantiomérique pour imposer l'hélicité.¹² Dans le cas de la molécule **A**, un excès énantiomérique de 50 % est requis pour avoir un signal équivalent à l'énantiomère pur. Cela correspond à un rapport de 75:25 entre les deux énantiomères. L'effet n'est pas très efficace mais il est bien présent (Figure 3.13).⁸

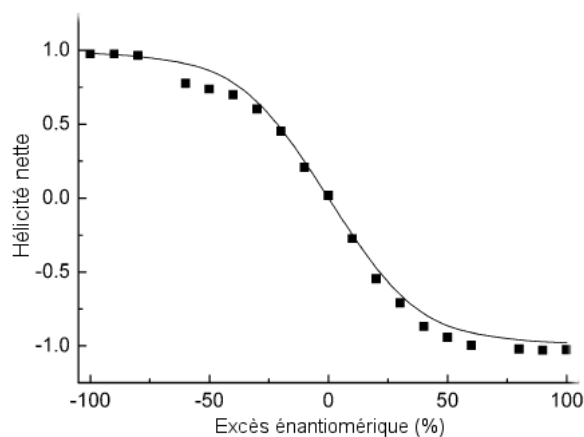


Figure 3.13 : Principe de la « règle de la majorité » : mélange de (R)-**A** et (S)-**A** dans l'octane à 20 °C

○ Étude en solvant polaire protique

On a vu que pour les molécules **A** et **B** on n'observe pas la formation d'agrégats dans les solvants polaires tel que le dichlorométhane. En changeant les groupements alkyles **R** par des groupements de type oligo(éthylène glycol), on obtient les molécules **E** chirale et **F** achirale qui ont un comportement intéressant dans les alcools (Figure 3.4).

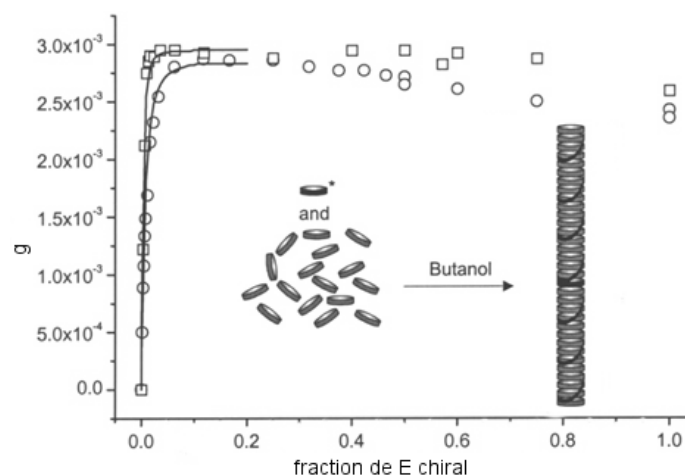


Figure 3.14 : Résultats pour **E** et **F** du principe du « Sergent et des Soldats »

Ces molécules arrivent à former des agrégats dans les alcools qui sont plus sensibles aux conditions que précédemment notamment en raison de la compétition des interactions avec le solvant. Il n'en reste pas moins qu'elles s'assemblent selon deux types d'agrégats en fonction de la température : pour $T < 30\text{ °C}$ ils sont peu organisés et ne possèdent pas de chiralité hélicoïdale car le signal CD observé est nul mais pour $T < 15\text{ °C}$ on retrouve les agrégats hélicoïdaux similaires aux précédents. De plus, le principe du S&S appliqué à 5 °C est efficace avec seulement 1 % de sergents **E** et permet d'organiser 400 soldats **F** avec un seul sergent **E** (Figure 3.14).¹³⁻¹⁴

○ Matériaux

L'assemblage de ces molécules discotiques de symétrie 3 ayant un cœur BTA-DABP donne lieu à des matériaux de type cristaux liquides dans la plupart des exemples cités précédemment (Figure 3.15).⁴

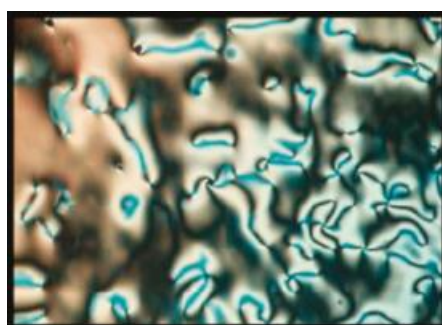


Figure 3.15 : Image SEM⁴ de cristaux liquides dans l'hexadécane à 152 °C pour un mélange nématique du cœur BTA-DABP avec des groupements $R = C_{12}H_{25}$

Les exemples cités dans cette partie montrent que l'on peut obtenir des assemblages hélicoïdaux chiraux à base de molécules discotiques ayant un cœur BTA-DABP qui présentent des propriétés chiroptiques intéressantes.

2. *Molécules discotiques conductrices à base de TTF*

Dans la littérature, on trouve plusieurs exemples de molécules discotiques contenant des TTF et ayant une symétrie 3 (Figure 3.16).

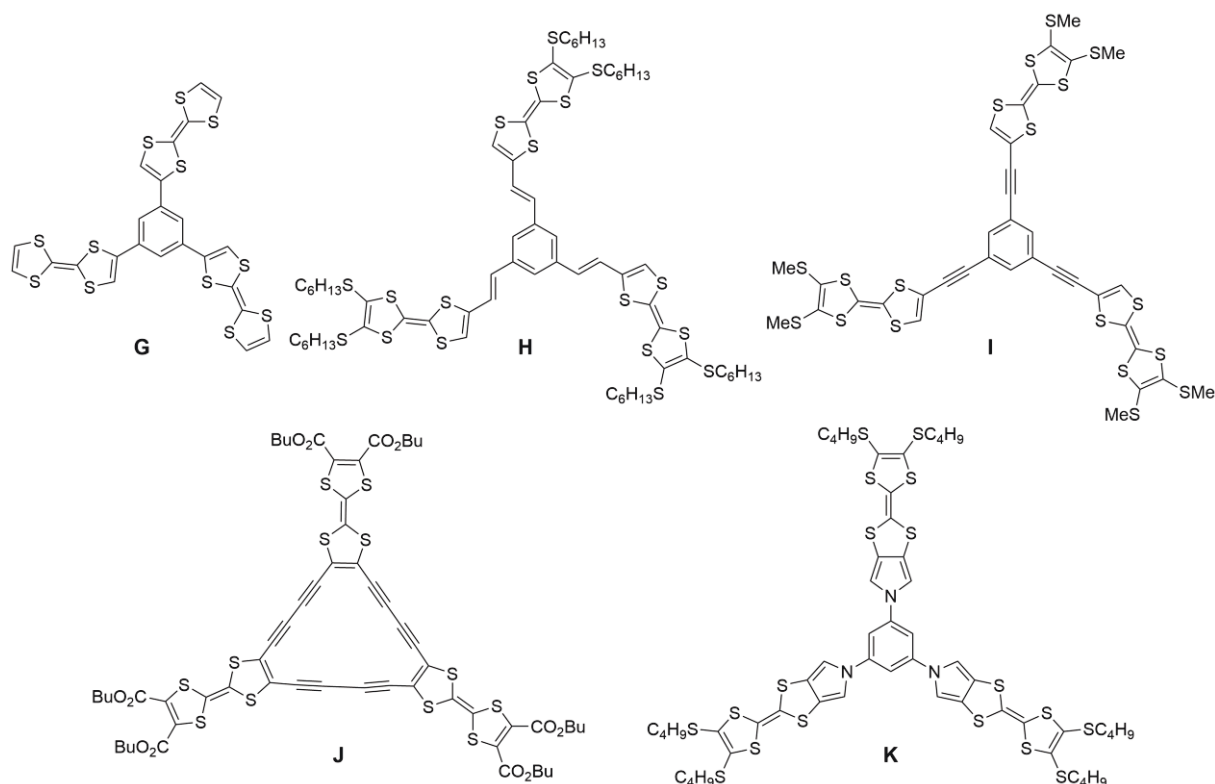


Figure 3.16 : Charte de molécules de symétrie 3 avec des TTF

Le premier exemple date de 1994 et a été étudié par Iyoda.¹⁵ La molécule **G** n'est pas plane et n'adopte pas une géométrie de symétrie 3 car les TTF sont désordonnés. En revanche, **G** forme avec le TCNQ un complexe à transfert de charge qui possède une assez forte conductivité de 30 S/cm.

En 2000, Martín publie la synthèse de la molécule **H** qui contrairement à **G** et grâce à ses fonctions vinyles adopte une conformation discotique avec une symétrie 3 confirmée par calcul (Figure 3.17). Elle présente les caractéristiques nécessaires pour former des cristaux liquides discotiques avec des TTF.¹⁶

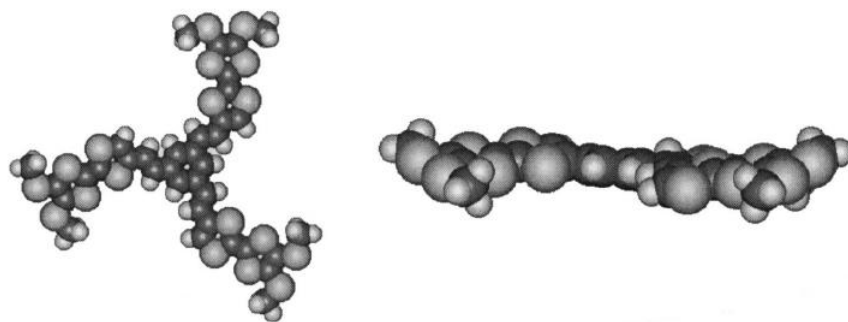


Figure 3.17 : Géométrie¹⁶ de la conformation la plus favorable de **H** calculé par AM1

Ensuite, en 2004, Iyoda étudie la molécule **I** qui présente des fonctions alcynes. Comme pour la molécule **H**, **I** adopte une géométrie plane, discotique avec une symétrie 3 confirmée par la structure aux rayons X. L'empilement des molécules montre la présence d'interaction π - π et S—S avec une distance intermoléculaire de 3,19 Å (Figure 3.18).¹⁷

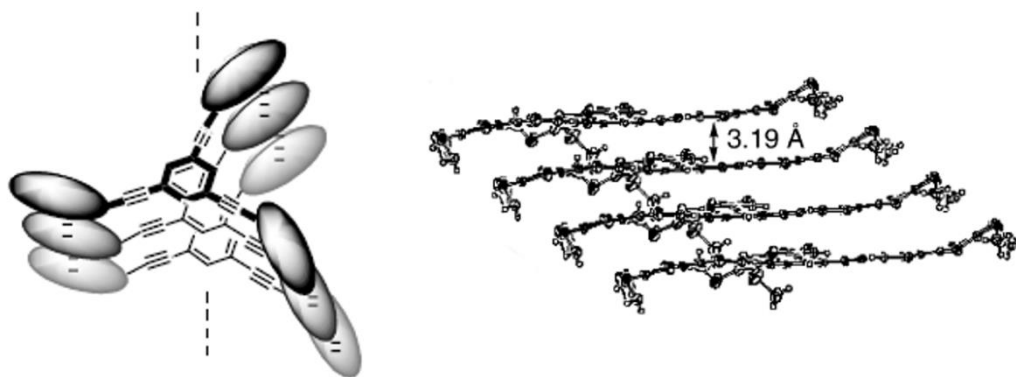


Figure 3.18 : Interaction face-à-face entre TTF (gauche) et empilement des molécules **I** par rayons-X (droite)

Par la suite, la molécule **J** possédant un [18]-annulène sur lequel sont fixés trois TTF a été obtenue par Iyoda. **J** forme des agrégats fibreux dans divers solvants tel que le toluène (Figure 3.19). Après dopage à l'iode, les fibres manifestent une conductivité de $2,4 \cdot 10^{-2}$ S/cm.¹⁸

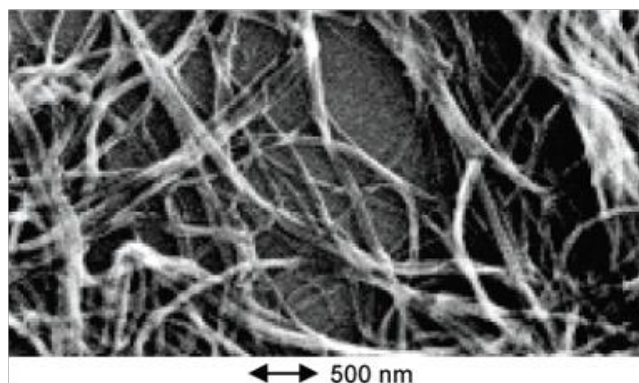


Figure 3.19 : Image SEM des fibres formées par **J** déposées sur une plaque de silicium

Enfin en 2011, Iyoda considère la molécule **K** avec ses fonctions pyrroles. Des cristaux de **K** sont obtenus et après dopage à l'iode ils affichent une conductivité de $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$. **K** forme aussi des fibres jaunes qui ont une forme de ruban au sein desquelles on trouve des interactions π - π à $3,68 \text{ \AA}$. Ces rubans, après dopage à l'iode, ont la même conductivité ($1,9 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm}$) que les cristaux. De plus, le mélange $\text{K}^{1,5(+)} \cdot (\text{ClO}_4^-)_{1,5}$ forme aussi des fibres vertes à valence-mixte qui sont conductrices ($2,9 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$) même sans dopage (Figure 3.20).¹⁹

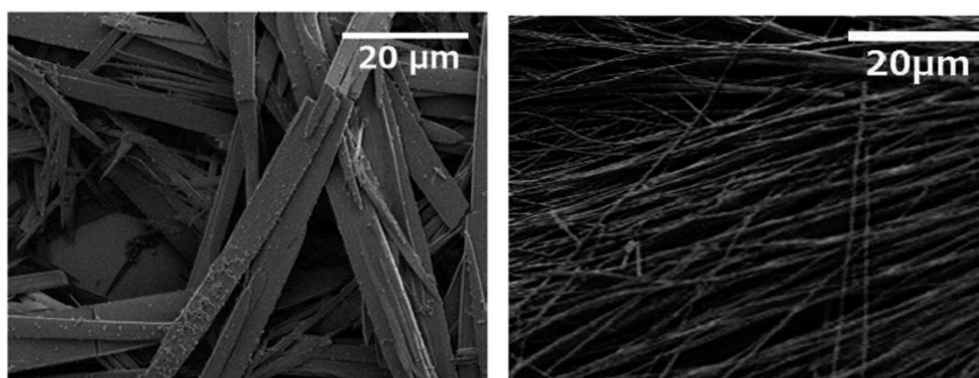


Figure 3.20 : Image SEM des fibres de **K** (gauche) et de $\text{K}^{1,5(+)} \cdot (\text{ClO}_4^-)_{1,5}$ (droite)¹⁹

Pour terminer, un exemple de molécule de symétrie 3 mais avec trois branches différentes a donné la molécule **L** (Figure 3.21). **L** forme des gels dans divers solvants, tel que le toluène, qui s'avèrent conducteurs après dopage à l'iode ($2,6 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$). Les assemblages au sein du gel sont constitués de plusieurs interactions schématisées sur la Figure 3.21. Du π -stacking à $3,8 \text{ \AA}$ associé à des interactions S—S sont observés au niveau des branches ayant des TTF. La troisième branche fait des liaisons hydrogènes intermoléculaires ainsi que des interactions de Van der Waals.²⁰

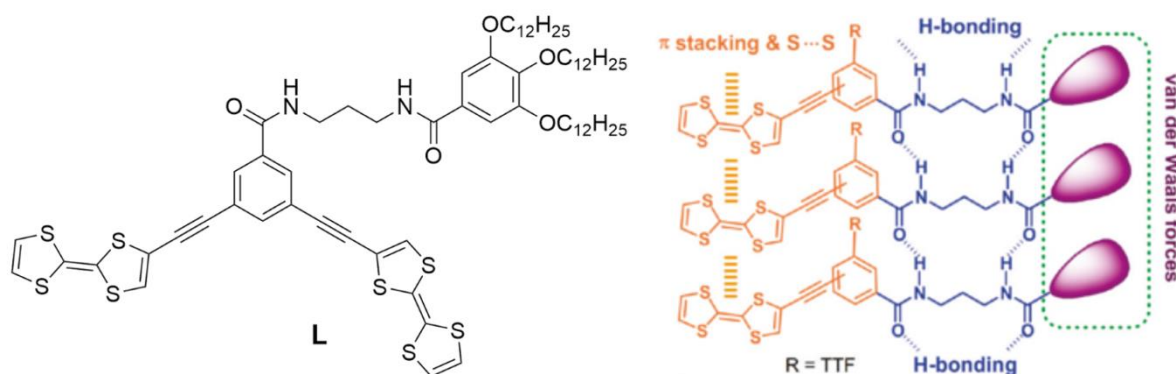


Figure 3.21 : Molécule **L** et mise en évidence des différentes interactions intermoléculaires possibles

Ces divers exemples montrent qu'il est possible d'obtenir des assemblages fibreux conducteurs à base de molécules discotiques contenant des TTF.

3. *Molécules cibles*

a) *Objectif*

L'objectif visé dans ce chapitre s'inscrit dans l'objectif global qui a été décrit précédemment et qui consiste en la fabrication de matériaux multifonctionnels. La propriété de conductivité sera là encore apportée par des unités TTF. La chiralité hélicoïdale quant à elle sera cette fois issue de l'assemblage supramoléculaire en hélice des molécules discotiques.

Les molécules visées (Figure 3.22) sont donc basées sur le cœur BTA-DABP vu dans la littérature pour sa capacité à transposer la chiralité et à former des agrégats hélicoïdaux 1D. Sur ce cœur de symétrie 3 est fixé un motif TTF au bout de chaque branche qui donne des interactions supplémentaires et fournit la conductivité au matériau. Enfin, la chiralité au niveau de la molécule, qui doit induire celle de l'assemblage, est ajoutée au bout des TTF par des groupements chiraux qui sont aussi chargés de la solubilité de la molécule.

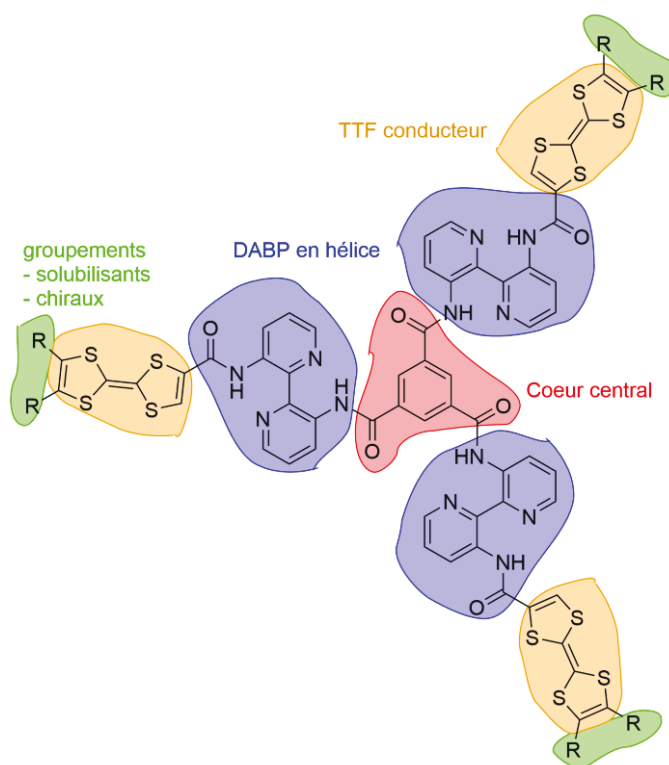


Figure 3.22 : Molécules cibles

Des versions achirales ont été synthétisées pour les études d'amplification de chiralité. La combinaison BTA-DABP et TTF devrait permettre de former des assemblages supramoléculaires hélicoïdaux conducteurs.

b) Résultats précédents

Ces molécules ont déjà donné des résultats prometteurs au sein de l'équipe. Dans un premier temps, une version achirale avec des groupements éthyles ($R = Et$) a été synthétisée (molécule **M**).²¹

M donne des fibres par évaporation de dichlorométhane ou d'ortho-dichlorobenzène (ODCB). De plus, **M** forme des gels dans différents solvants, notamment dans l'ODCB (Figure 3.23, gauche).

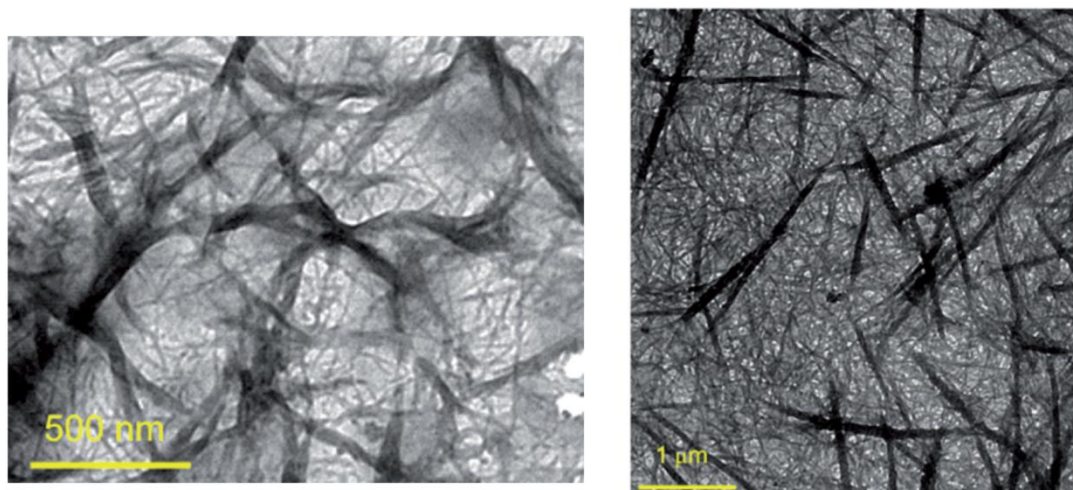


Figure 3.23 : Image TEM d'une goutte de **M** dans l'ODCB (gauche) et du xérogel de **M** (droite) déposé sur une grille de carbone²¹

Après évaporation du solvant pour obtenir le xérogel, ce dernier est étudié par microscopie. Il est constitué de fibres de différentes tailles : les plus grosses font entre 1 et 5 μm de long et 100 nm de large tandis que les plus petites font entre 50 et 500 nm de long et 15 nm de large (Figure 3.23, droite).

Le xérogel de **M** a été dopé à l'iode pour obtenir un état à valence-mixte. Après dopage, le xérogel conserve sa structure et s'avère conducteur surtout au niveau des plus grosses fibres (Figure 3.24).²¹

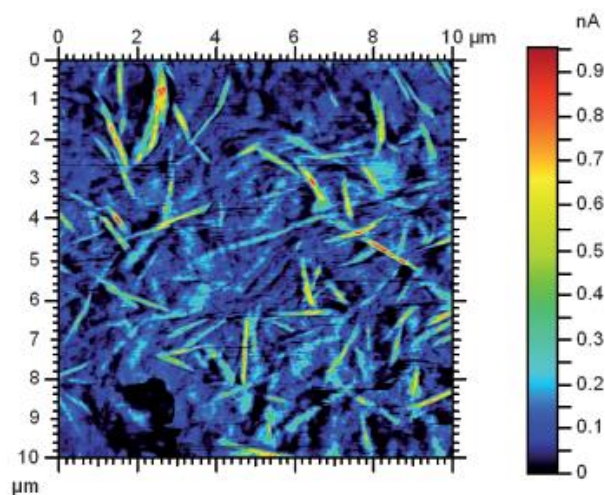


Figure 3.24 : Image AFM en courant du xérogel de **M** dopé à l'iode (voltage appliqué 2V)²¹

Cet exemple est prometteur car on observe bien la formation d'un assemblage supramoléculaire 1D sous forme de fibres. De plus, ces fibres sont conductrices. Il ne reste plus qu'à introduire de la chiralité sur ce type de molécule ce qui sera l'objet de ce chapitre.

II. « Les molécules de symétrie 3 »

1. Les C3-TTF

On s'intéresse à la synthèse de molécules discotiques présentant un axe de symétrie 3. Les molécules que l'on a choisies de synthétiser ont été décrites précédemment et peuvent être schématisées comme sur la Figure 3.22.

a) Synthèse

Différents cœurs ainsi que différents substituants fixés sur le TTF ont été utilisés ce qui a permis d'obtenir des molécules variées dont la synthèse est décrite dans les Schéma 3.1 et Schéma 3.2.

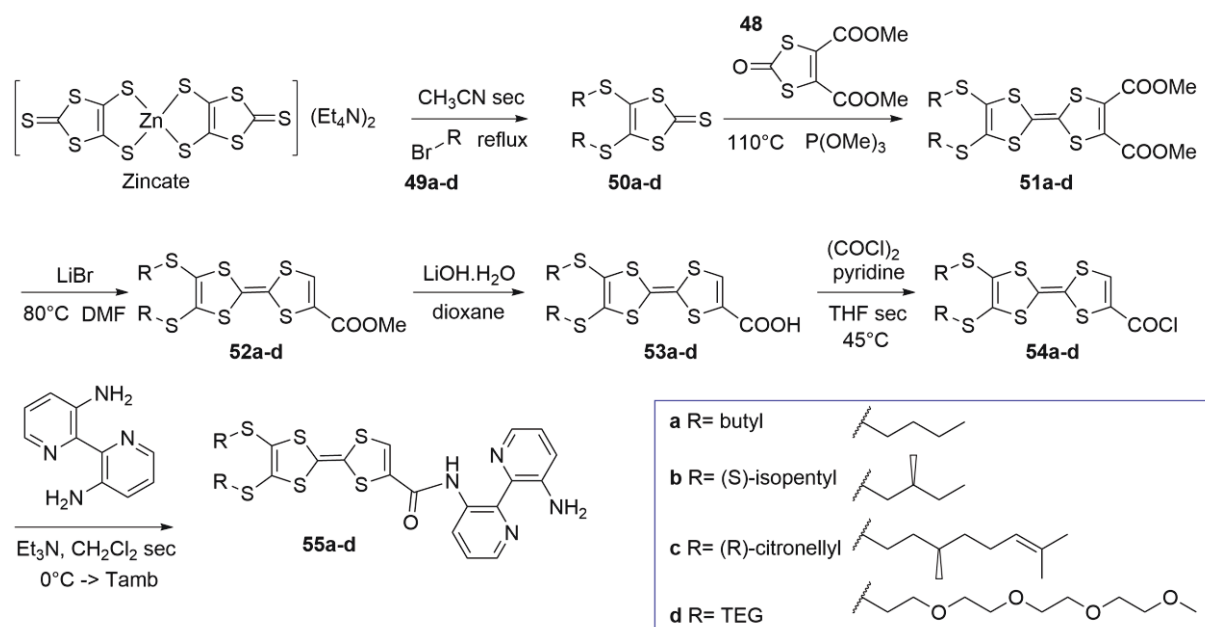


Schéma 3.1 : Schéma réactionnel des bras des molécules de symétrie 3

Le Schéma 3.1 présente la synthèse des bras de la molécule de symétrie 3. Les bras sont les intermédiaires clés de cette synthèse. La première étape consiste à former un demi-TTF de type 1,3-dithiole-2-thione **50a-d** contenant les substituants que l'on a choisis. Pour cela, on part d'un complexe nommé zincate, obtenu selon une synthèse bien connue avec un rendement de 80 %, ²² que l'on mélange avec le bromure d'alkyle de notre choix **49a-d**. Ensuite, la 1,3-dithiole-2-thione **50a-d** est couplée avec un demi-TTF de type 1,3-dithiole-2-one synthétisé préalablement, la 4,5-diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **48** pour former les trois produits de couplage dont celui d'hétérocouplage qui nous intéresse **51a-d**. Les TTF **51a-d** sont ensuite mono-décarboxylés par du bromure de lithium pour former les TTF **52a-d** qui sont ensuite saponifiés par de l'hydroxyde de lithium en TTF **53a-d**. L'acide est ensuite transformé en chlorure d'acyle par du chlorure d'oxalyle. Les TTF **54a-d** ne sont pas isolés, mais utilisés directement dans l'acylation avec la DABP pour donner les

TTF-DABP **55a-d**. On obtient ainsi le bras de la molécule de symétrie 3 avec les substituants de notre choix sur le TTF.

Quatre groupements différents ont été utilisés dans cette partie. Le groupement isopentyle chirale **b** a été introduit précédemment lors de la thèse de Ion Dănilă. Le groupement butyle achiral **a** a été choisi pour sa similarité avec **b** et pour être utilisé dans les études des effets non-linéaires. Le groupement citronellyle chirale **c** a une chaîne plus longue donc solubilise plus et présente un centre de symétrie avec une position décalée par rapport à **b**. Ce substituant, en configuration (*S*), a aussi été étudié par I. Danila lors de sa thèse. Enfin, le groupement méthyltétrahydroéthylène glycol) TEG **d** a été envisagé pour apporter une plus grande solubilité dans les solvants polaires, qui permettrait l'obtention de fibres dans l'eau ou dans les alcools.

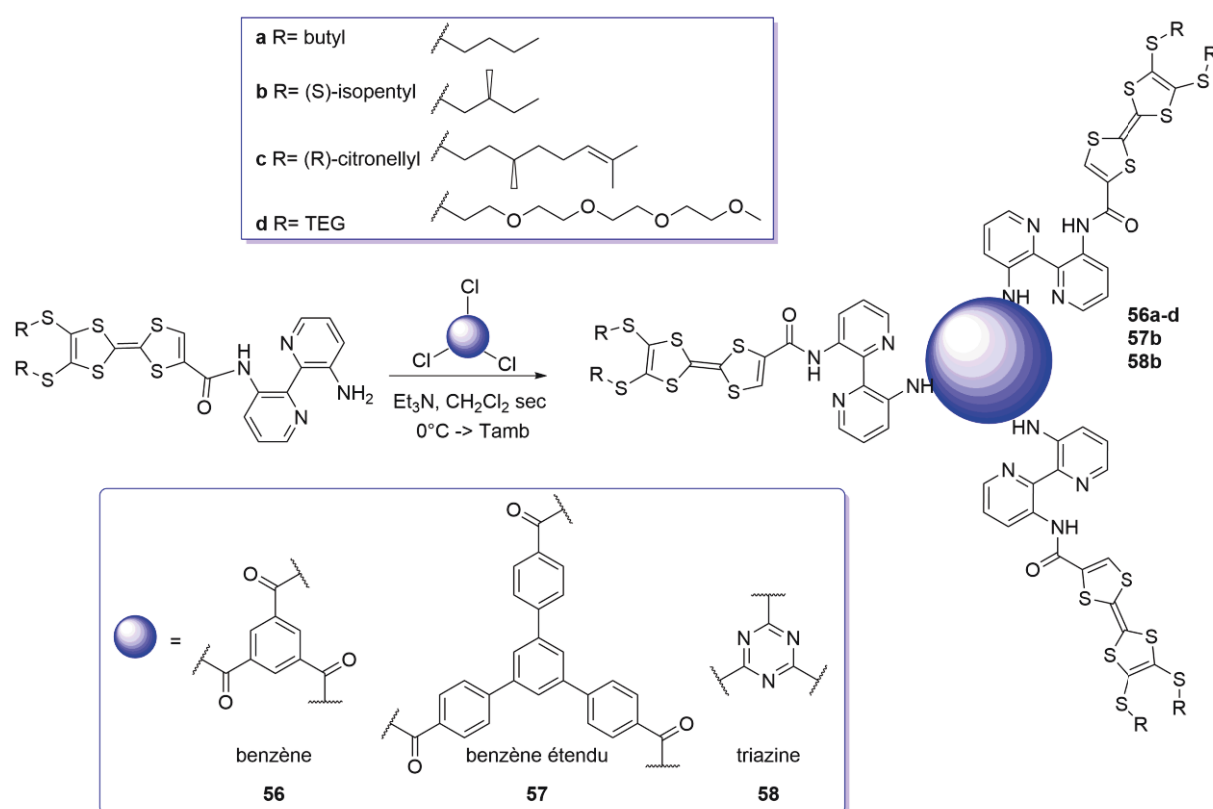


Schéma 3.2 : Schéma réactionnel des molécules de symétrie 3

La dernière étape consiste à former la molécule de symétrie 3 en mélangeant un peu plus de trois équivalents de bras avec un équivalent du cœur trichloré de notre choix (**56-58**). Trois cœurs différents ont été utilisés. Le cœur tricarboxy-benzène **56** appelé benzène et noté BTA est le plus couramment utilisé pour ces molécules de symétrie 3. Le cœur triazine **58** a été envisagé car il diffère du précédent par l'absence des carbonyles qui apportent rigidité et qui imposent l'orientation des bras. Enfin, le cœur benzène étendu **57** est envisagé pour voir l'influence de la taille du cœur. On obtient ainsi les molécules **56a-d**, **57b** et **58b** (Schéma 3.2). L'obtention des molécules C3 est confirmée par l'analyse en spectrométrie de masse essentiellement. En effet, le

spectre RMN dans le chloroforme ne donne que des signaux très mal définis ce qui est caractéristique de la formation d'agrégats en solution.

Cette voie de synthèse présente un inconvénient non négligeable. En effet, l'introduction des substituants sur les TTF se fait dès la première étape ce qui nous oblige à refaire la synthèse complète chaque fois qu'un nouveau groupement est envisagé. À l'inverse, le cœur est introduit en dernier ce qui fait du bras un intermédiaire essentiel qui peut être combiné avec tous les cœurs. Par conséquent, une deuxième voie de synthèse a été envisagée avec un autre intermédiaire clé qui serait commun à toutes les synthèses quel que soit le groupement que l'on veut mettre sur le TTF. Cette autre voie de synthèse est décrite dans le Schéma 3.3.

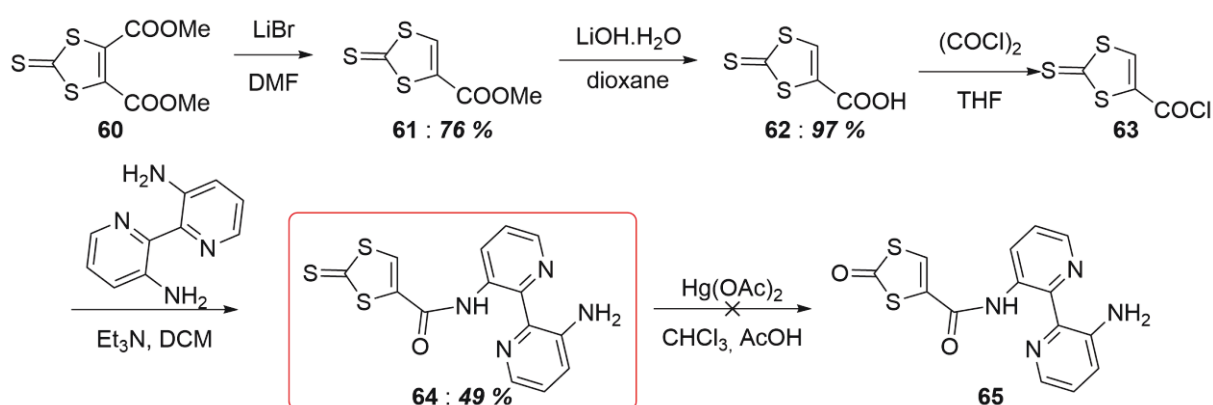


Schéma 3.3 : Schéma réactionnel de la (1,3-dithiole-2-thione)-DABP 64

Les étapes de synthèse sont les mêmes que précédemment mais au lieu de démarrer avec un TTF, on fait la synthèse sur une 1,3-dithiole-2-thione. La 1,3-dithiole-2-one n'est pas envisageable car trop sensible, on risquerait de l'ouvrir lors de l'une des étapes de synthèse. La 4,5-diméthoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **60**, obtenue par réaction entre l'éthylène trithiocarbonate et le diméthyle acétylène dicarboxylate, est mono-décarboxylée par du bromure de lithium pour former **61** qui est saponifié en **62**. L'acide **62** est ensuite transformé en chlorure d'acyle **63** qui est mis à réagir avec la DABP pour former le produit de mono-amidation **64**. L'oxymercuration de **64** pour former la 1,3-dithiole-2-one **65** ne fonctionne pas. On observe très probablement la complexation du mercure par la DABP ce qui empêche la réaction ainsi que la récupération du produit **64**.

L'intermédiaire **64** reste très intéressant. En effet, il permet le couplage avec un demi-TTF de type 1,3-dithiole-2-one portant les substituants de notre choix pour obtenir le même intermédiaire TTF-DABP que par la voie de synthèse précédente. Sauf que dans ce cas, toutes les étapes menant à **64** sont communes à toutes les molécules envisagées et peuvent être faites en grosses quantités. On peut aussi envisager de faire des complexes dithiolènes grâce à l'ouverture de la fonction thione de **64** soit directement sur **64** soit en faisant la molécule de symétrie 3 à partir de **64**.

puis l'ouverture par la suite. Ainsi l'intermédiaire **64** ouvre plusieurs perspectives (Schéma 3.4).

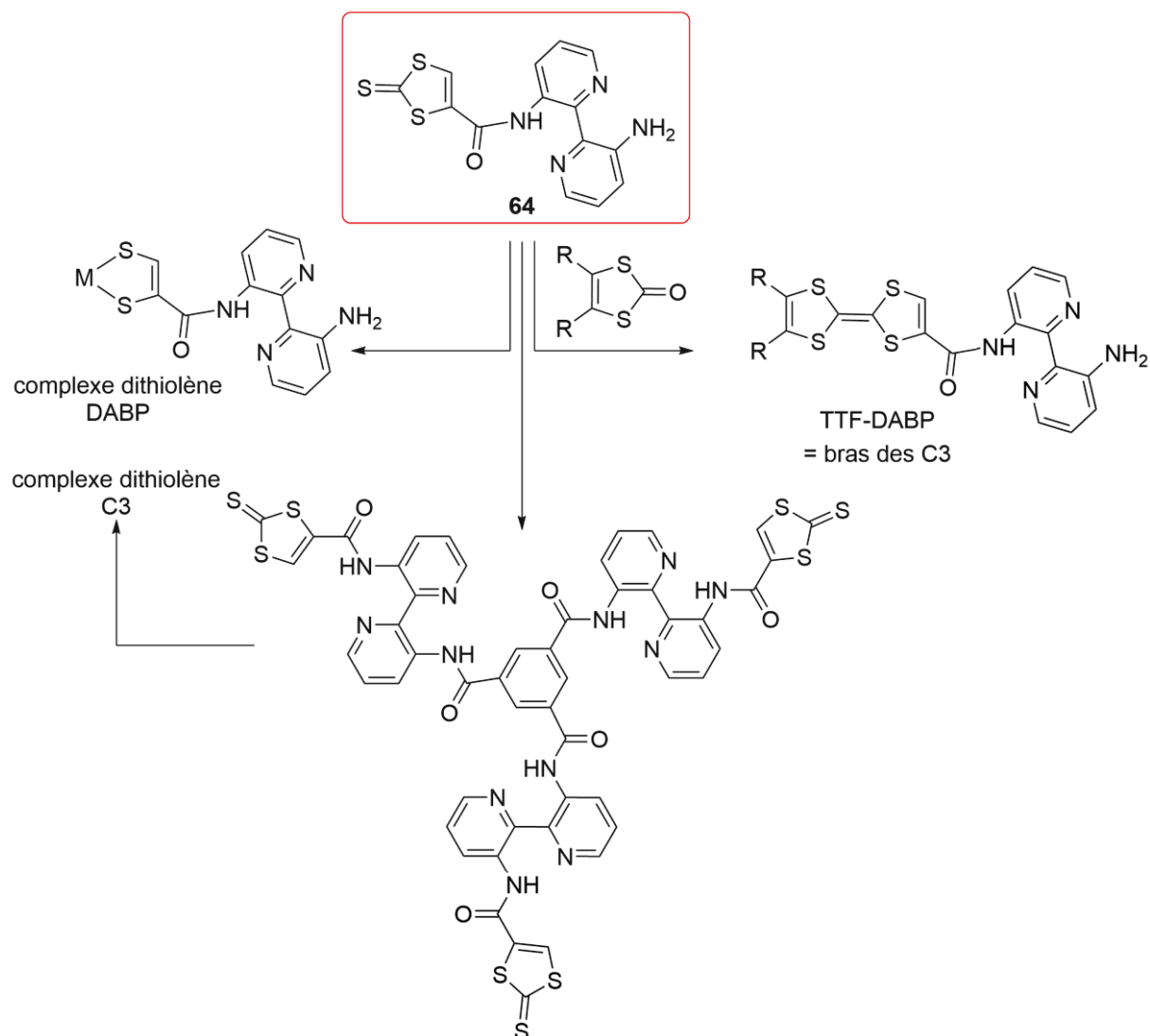


Schéma 3.4 : Intérêt de l'intermédiaire **64** : perspectives possibles

b) Résultats cœur benzène **56a-d**

○ Molécule **56b**

L'étude de ces molécules de symétrie 3 a été démarrée par Ion Dănilă lors de sa thèse,²³ notamment celle concernant la molécule **56b**.²⁴ Nous allons donc rappeler dans ce paragraphe les principales caractéristiques de ce précurseur.

Les spectres d'absorption et de dichroïsme circulaire de **56b** enregistrés dans le dioxane sont présentés sur la Figure 3.25. Une particularité de ces molécules de symétrie 3 est qu'elles ne donnent pas de signal en CD à elles seules car la chiralité se trouve au niveau des chaînes alkyles qui n'absorbent pas en UV-visible. En revanche, dans un solvant comme le dioxane, les molécules forment des agrégats hélicoïdaux donnant lieu aux spectres CD de la Figure 3.25. L'hélicité des agrégats formés est

opposée pour (*R*)-**56b** et (*S*)-**56b** comme en atteste l'obtention de signaux opposés en CD. La mesure expérimentale du CD pour les deux énantiomères associée à des calculs théoriques de CD permet de déterminer l'hélicité préférentielle de chaque énantiomère en solution.²⁴ L'énantiomère (*S*)-**56b** donne lieu à des fibres d'hélicité *M* en solution qui sont responsables du signal négatif en CD et qui sont plus stables de 2 kcal/mol par molécule que l'assemblage *P* selon les calculs. L'inverse est obtenu pour l'énantiomère (*R*)-**56b**.

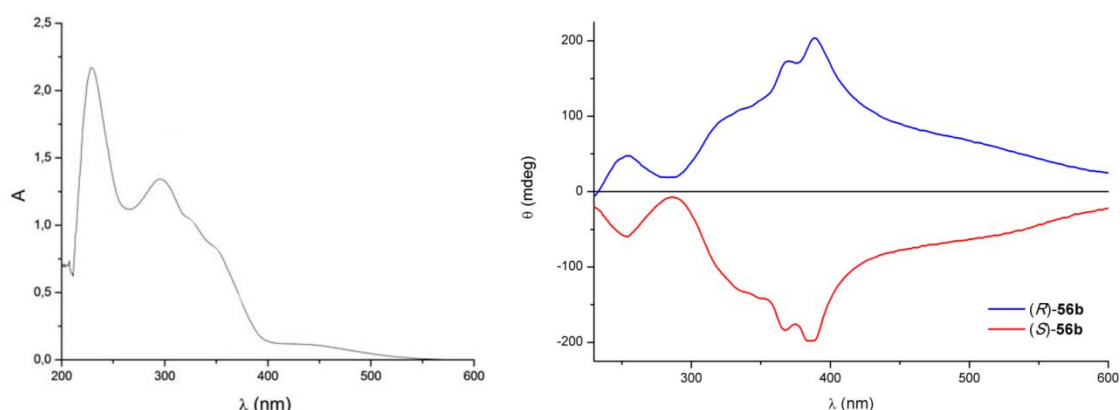


Figure 3.25 : Spectre UV de **56b** dans le dioxane à 2.10^{-5} M (gauche) et spectre CD de (*R*)-**56b** et (*S*)-**56b** dans le dioxane à 0,1 mg/mL (droite)

L'obtention d'agrégats hélicoïdaux à l'état solide a été confirmée par l'étude microscopique réalisée notamment dans le dioxane.

Par reprécipitation dans ce solvant des agrégats fibreux sont obtenus dont l'hélicité peut être déterminée par microscopie optique et/ou électronique. Deux types de fibres bien distinctes ont été obtenus selon la vitesse de refroidissement employée. Par refroidissement lent sur une plaque chauffante de (*S*)-**56b**, des fibres courtes en forme de croissant sont formées qui présentent une hélicité *P*. Tandis que par refroidissement à température ambiante un réseau de longues fibres B est formé accompagné d'assemblage plus important de grosses fibres A d'hélicité *P* (Figure 3.26).

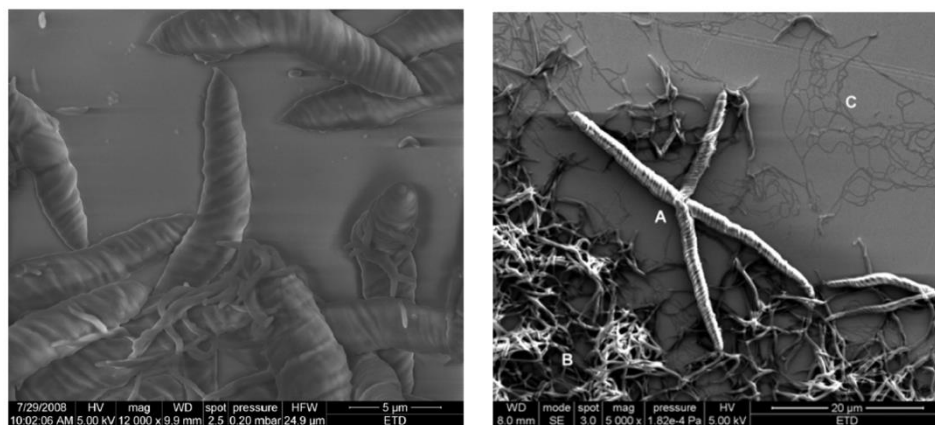


Figure 3.26 : Images en microscopie MEB de fibres de (*S*)-**56b** dans le dioxane par refroidissement lent (gauche) ou par refroidissement à température ambiante (droite)

On remarque une inversion d'hélicité entre les fibres en solution moins concentrée, pour les mesures de CD, et celles obtenues dans les solutions plus concentrées observées par microscopie. Ces dernières correspondent à un super-assemblage dont l'hélicité globale est l'inverse de celle des hélices primaires composant ce super-assemblage.^{24a} Ce phénomène d'inversion d'hélicité selon le niveau d'organisation n'est pas inédit car on le retrouve aussi bien dans la nature avec le collagène²⁵ ainsi qu'avec des molécules synthétiques.²⁶

On peut donc dire tout d'abord que la méthode de refroidissement à son importance sur la forme des fibres formées. De plus, la molécule (S)-**56b** semble favoriser la formation de super-assemblage avec une hélicité *P* c'est-à-dire que la chiralité à l'échelle de la molécule détermine celle de l'assemblage supramoléculaire. On observe donc une induction de chiralité.

L'étude du racémique de **56b** toujours dans le dioxane tend à confirmer cette tendance. En effet, quand les deux énantiomères de **56b** sont présents les fibres formées contiennent à la fois des domaines d'hélicité *P* où l'énantiomère (S) s'empile et des domaines d'hélicité *M* où l'énantiomère (R) s'empile avec entre chaque domaine des zones d'inversion d'hélicité (Figure 3.27).

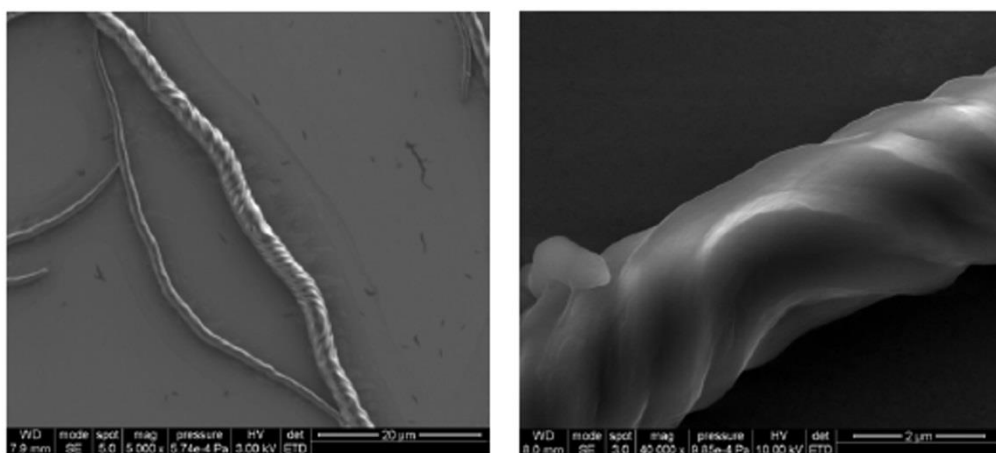


Figure 3.27 : Image en microscopie MEB d'une solution du rac-56b à 4 mg/mL dans le dioxane

L'effet non-linéaire de la « règle de la majorité » (MR) a été testé pour la formation de ces fibres avec la molécule **56b**. Aucun effet n'a pu être mis en évidence c'est-à-dire que quel que soit le rapport (R)/(S) utilisé les fibres obtenues ressemblent à celles du racémique avec des domaines énantiopurs séparés par des zones d'inversion. Cette tendance est confirmée par les études théoriques qui ont été effectuées sur ces assemblages.^{24a}

○ Molécule 56c

Sur le même principe, nous nous sommes intéressés à la molécule **56c** qui présente aussi des substituants chiraux mais plus longs, donc plus solubilisants et dont le centre asymétrique est décalé d'un carbone par rapport à **56b**, ce qui d'après la règle « pair-impair »²⁷ devrait avoir un impact sur l'hélicité des assemblages.

Le spectre CD des deux énantiomères de **56c** a été mesuré dans le dodécane comme illustré sur la Figure 3.28. Les deux énantiomères donnent bien lieu à des signaux opposés. Le point le plus remarquable est l'inversion globale du signe des bandes par rapport à **56b** qui s'explique par l'effet « pair-impair ». Les bandes de **56c** à 350 nm et 290 nm sont positives et correspondent aux transitions π - π^* des bipyridines et des TTF respectivement. Cependant la bande à 400 nm due à l'excitation des bipyridines reste négative tout en étant moins intense que les autres. Même si les transitions impliquées sont les mêmes pour les deux molécules, les spectres présentent des intensités et des maxima différents mettant en avant l'effet non négligeable du solvant sur le processus d'auto-assemblage.²⁸

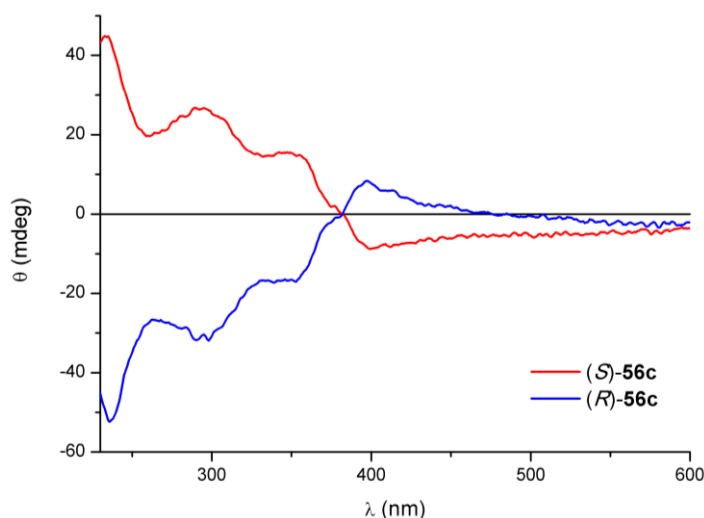


Figure 3.28 : Spectre CD de (S)-**56c** (5.10^{-5} M) et (R)-**56c** (4.10^{-5} M) dans le dodécane

L'étude microscopique des agrégats de **56c** a été réalisée par MEB. Tout d'abord, **56c** ne forme pas de fibres dans le dioxane contrairement à **56b** à cause de sa solubilité. En revanche, des fibres ont pu être observées dans la méthyléthylcétone (MEK) pour des solutions à 1 mg/mL. Par refroidissement à température ambiante, des fibres de plusieurs dizaines de micromètres ont été observées. L'hélicité n'est pas facile à déterminer car les fibres semblent lisses mais on distingue malgré tout l'hélicité M ce qui est l'inverse de ce qu'on observait pour **56b** confirmant l'application du principe « pair-impair » (Figure 3.29 en haut). De plus, par refroidissement lent sur une plaque chauffante, de petits croissants présentant souvent une homochiralité sont observés comme dans le cas de **56b**. Contrairement à **56b**, on trouve aussi souvent une inversion de l'hélicité au centre du croissant. Certaines images permettent de voir non pas la structure hélicoïdale des croissants mais la présence de très

nombreuses fibres pour former un croissant et donc la formation de superstructures (Figure 3.29 en bas).²⁸

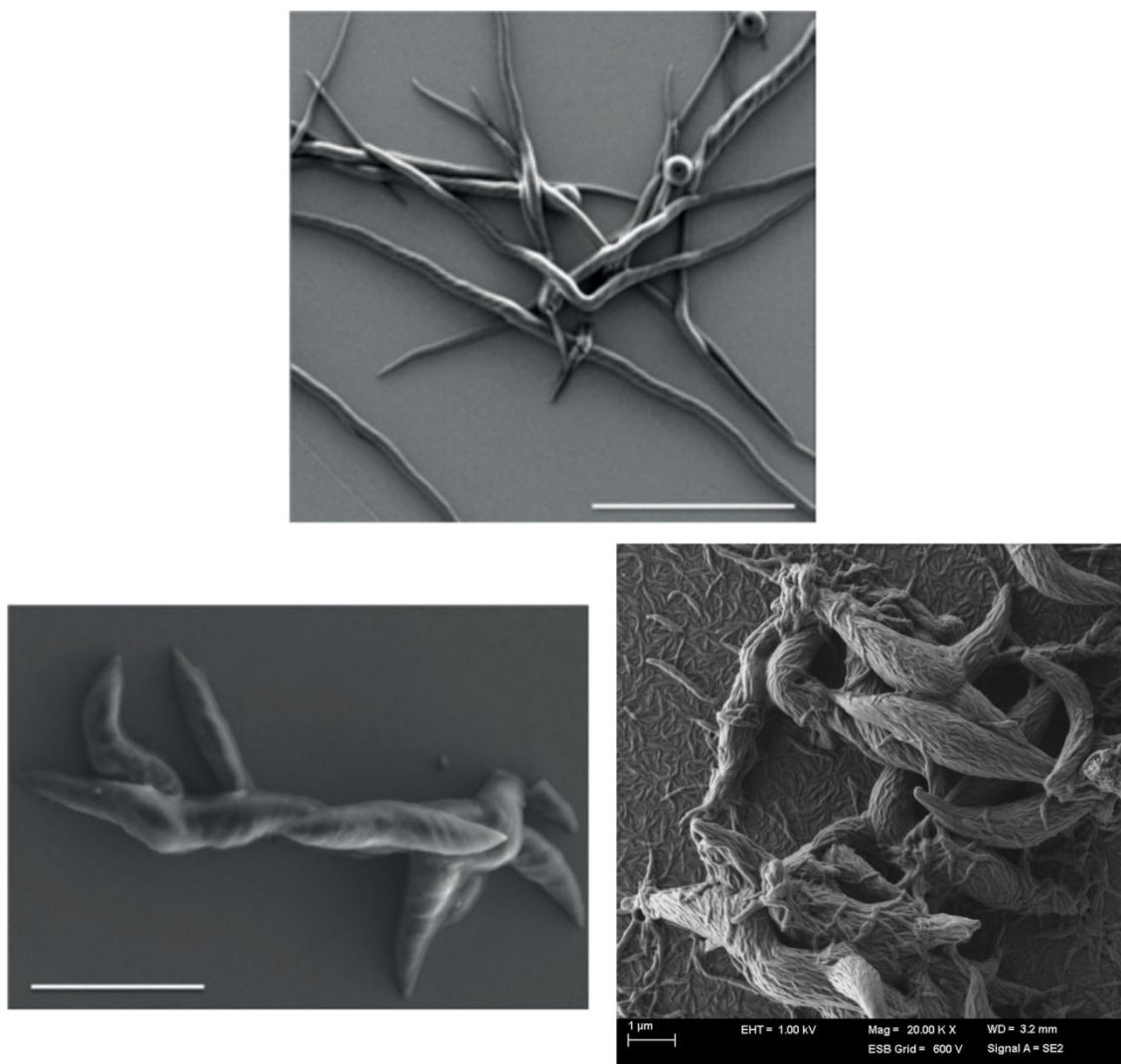


Figure 3.29 : Images MEB dans la MEK de 56c à 1 mg/mL: en haut par refroidissement à température ambiante (échelle 10 μm), en bas par refroidissement lent sur plaque chauffante (à gauche échelle 5 μm)

La plus grande solubilité de **56c** par rapport à **56b** a permis d'obtenir des fibres dans d'autres mélanges de solvants comme par exemple le mélange MEK/THF 9:1. La Figure 3.30 met en évidence les différents types d'agrégats formés dans ce solvant par refroidissement à température ambiante. On constate la formation aussi bien d'agrégats d'hélicité *M* que *P*, avec malgré tout une majorité de *M*, ainsi que la présence d'agrégats avec des zones d'inversion et donc les deux hélicités. Un comptage précis a permis de déterminer le rapport entre les diverses possibilités conduisant à 66 % de la forme dominante *M*, 8 % de la forme *P* minoritaire, 18 % d'inversion, le reste n'étant pas déterminable (Figure 3.30).²⁸

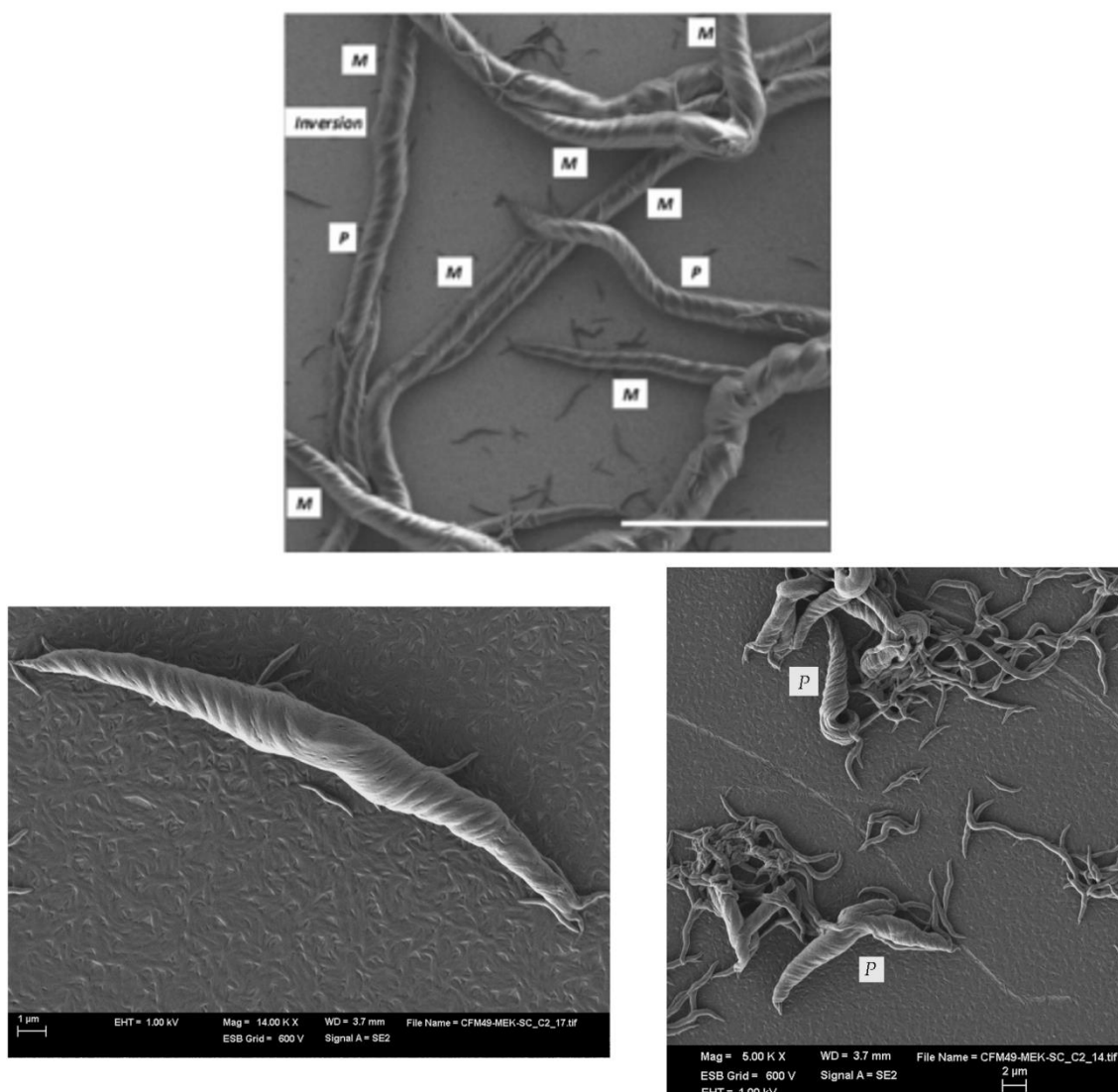


Figure 3.30 : Images MEB dans le mélange MEK/THF 9:1 par refroidissement à température ambiante de **56c**: en haut détermination hélicité (échelle 10 μm), en bas à gauche inversion d'hélicité et en bas à droite fibres P

Cette induction de chiralité moins efficace que pour **56b** peut s'expliquer par la très faible différence de stabilité calculée entre les deux hélicités possibles (moins de 1 kcal/mol). Même si l'hélicité des fibres macroscopiques n'est pas aussi sélective que pour **56b**, une très nette préférence en solution est observée par le biais d'un signal non nul en CD.²⁸

○ Molécule 56a

La molécule **56a** a été synthétisée essentiellement pour être utilisée comme équivalent achiral dans les tests de « sergent et soldats » (S&S) sur la molécule **56b**. La formation de fibres avec cette molécule a donc aussi été étudiée. De longues fibres d'environ 100 μm accompagnées de fibres plus petites ont été obtenues dans le dioxane par refroidissement rapide dans un bain de glace. On n'observe pas de structure hélicoïdale apparente. Dans le même solvant mais par refroidissement à température ambiante de plus petites fibres sont formées qui n'ont pas la forme en

croissant de celles vues précédemment pour **56b** et **56c** (Figure 3.31). Cela suffit à démontrer que **56a** peut former des assemblages unidimensionnels similaires à ceux de **56b** et qu'il est donc un bon candidat pour les tests d'effets non-linéaires.

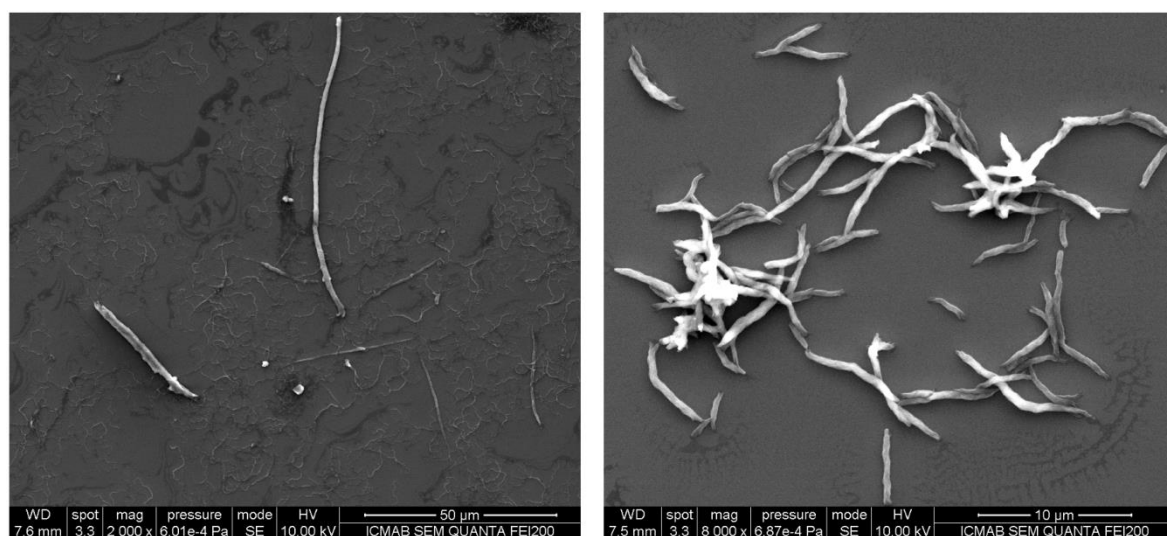


Figure 3.31 : Images MEB de **56a** dans le dioxane : à gauche par refroidissement rapide dans un bain de glace et à droite par refroidissement à température ambiante sur la paillasse

On a vu précédemment que **56b** ne donnait pas lieu à un effet de type « règle de la majorité ». L'étude du principe « sergent et soldats » reste à faire.

○ Molécule 56d

La molécule **56d** a été synthétisée dans le but d'avoir une molécule discotique avec des substituants hydrophiles qui permettrait de faire des agrégats dans des solvants plus polaires tels que les alcools. De plus, ces groupements apportent de la solubilité.

La formation d'agrégats a été étudiée dans de nombreux solvants. À cause de la plus grande solubilité de **56d**, peu de solvants répondent aux critères d'obtention de fibres (peu soluble à froid et soluble à chaud). Deux solvants principaux semblent favorables : le THF et l'éthanol, la molécule n'étant pas du tout soluble dans l'eau et finalement assez peu dans les alcools. Malheureusement, aucun agrégat n'a pu être observé au microscope. La molécule pourrait permettre l'obtention de gels mais l'étude n'a pas encore été réalisée.

c) Résultats cœur triazine 58b

Le cœur benzène peut être remplacé par un autre cycle aromatique tel que la 1,3,5-triazine qui alterne atomes de carbone et d'azote. La différence majeure dans l'utilisation du cœur triazine est l'absence des fonctions carbonyles sur le cœur et donc la fixation des DABP directement sur le cœur non pas par des amides mais par des amines secondaires. Cette absence peut modifier la coplanarité observée

auparavant entre le cœur central et les trois DABP et donc l'auto-assemblage des molécules **58b**.

Les propriétés spectroscopiques de la molécule **58b** ont été étudiées. Le spectre UV de **58b** dans différents solvants présente les mêmes bandes d'absorption que celui de **56b**. Le solvant semble avoir peu d'influence si ce n'est un léger déplacement bathochrome dans le toluène (Figure 3.32).

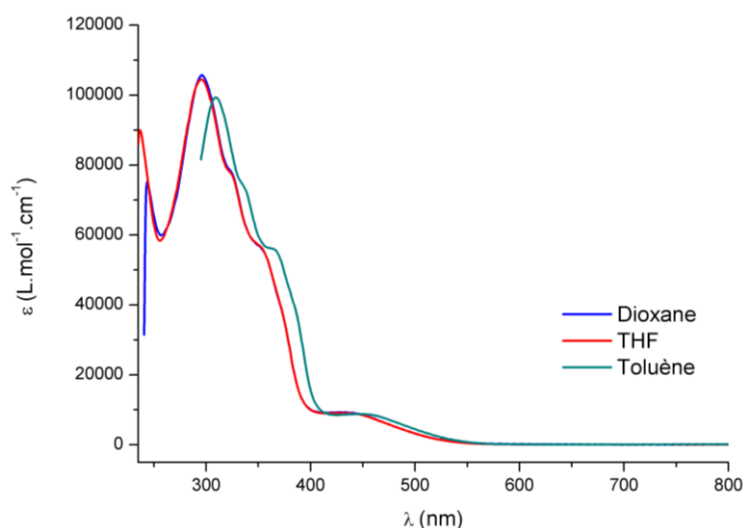


Figure 3.32 : Spectre d'absorption de **58b** à 10^{-5} M dans différents solvants

Le spectre CD de (S)-**58b** a été enregistré dans plusieurs solvants. Aucun signal n'est obtenu dans la MEK, en revanche la molécule donne un signal intense dans le dodécane à une concentration de $4 \cdot 10^{-5}$ M, ce qui reflète la formation d'agrégats chiraux dans ce solvant (Figure 3.33). On observe plusieurs bandes entre 390 nm et 245 nm qui correspondent à la zone d'absorption de la molécule. En outre, on constate l'apparition d'une bande large centrée à 570 nm qui n'est pas dans la zone d'absorption de la molécule. Sa présence est probablement due à de la diffusion.

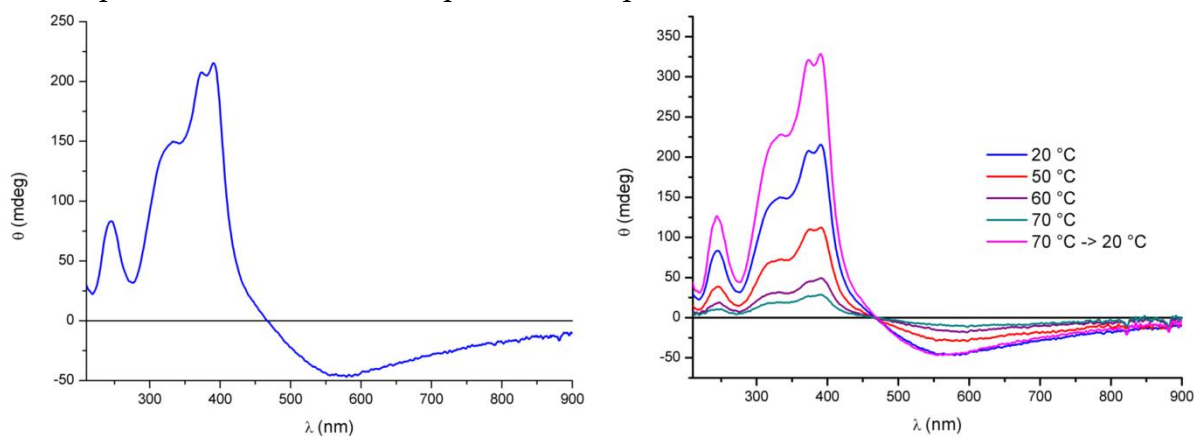


Figure 3.33 : Spectre CD de **58b** dans le dodécane à $4 \cdot 10^{-5}$ M (gauche) et étude en température (droite)

Une étude en température suivi par CD a été effectuée de manière à comprendre les conditions de formation des agrégats. Par augmentation de la température de 20 °C à

70 °C on remarque la diminution du signal CD ce qui s'explique par la dissociation progressive des agrégats. À 70 °C, le signal CD n'est pas nul ce qui implique qu'il reste des agrégats chiraux en solution. Quand la température est abaissée à 20 °C le signal obtenu est plus fort que le signal de départ (Figure 3.33).

Les agrégats restant en solutions à 70 °C servent de base pour l'assemblage des molécules par refroidissement. Cela permet de former des assemblages plus longs que les agrégats initiaux et donc de donner un signal CD plus intense.

Les agrégats formés par **58b** ont été observés par microscopie MEB. Malgré le signal CD obtenu dans le dodécane, on ne voit pas d'agrégats dans ce solvant. Les seuls assemblages que l'on peut signaler sont formés dans l'acétate d'éthyle (AcOEt). Ils ressemblent un peu aux croissants obtenus pour **56b**. Ils sont très petits (quelques μm) et ne présentent pas de structure en hélice visible (Figure 3.34).

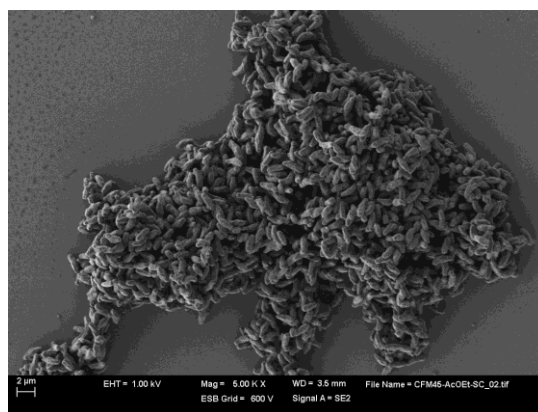


Figure 3.34 : Image MEB de **58b** dans l'AcOEt déposée sur surface de silicone

Les résultats obtenus pour la molécule **58b** sont paradoxaux. Ils sont prometteurs au vu du signal CD mais l'absence d'assemblage ne permet pas de créer un matériau. Cette différence par rapport à **56b** est peut-être due à la modification au niveau du cœur c'est-à-dire à l'omission des carbonyles.

d) Résultats cœur benzène étendu **57b**

La molécule **57b** avec son cœur benzène étendu a été envisagée car elle possède un cœur conjugué plus grand qui peut donc augmenter les interactions de type π -stacking et renforcer la stabilité des assemblages. Les groupements isopentyles ont été choisis car ils se sont révélés être les plus efficaces.

Il s'avère que la molécule **57b** ne donne aucun signal en CD quelles que soit les conditions. De plus, les solutions ont été observées par microscopie MEB qui montre qu'on ne forme pas d'assemblage avec cette molécule.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le manque de planarité du cœur étendu. Des observations identiques ont été faites par Meijer²⁹ lors de l'étude du cœur étendu utilisé sur des molécules similaires à **A** (Figure 3.4). En revanche, un cœur triazine étendu serait lui plan et donc potentiellement un bon candidat proche de **58b**.²⁹

2. Les C3 sans TTF

Au vu des résultats obtenus pour les C3 avec des TTF et notamment l'impossibilité d'obtenir des fibres pour la molécule ayant le cœur triazine, nous avons voulu cristalliser un C3 avec le cœur triazine et un avec le cœur benzène pour observer la géométrie adoptée par les cœurs.

Dans la mesure où les molécules C3 avec un TTF ont tendance à former des fibres plutôt qu'à cristalliser, nous avons décidé de synthétiser des C3 n'ayant pas le motif TTF. Ainsi le bras du C3 est constitué uniquement de la DABP sur laquelle est fixé un substituant au choix. Les molécules cibles dérivent donc de celles décrites sur la Figure 3.35.

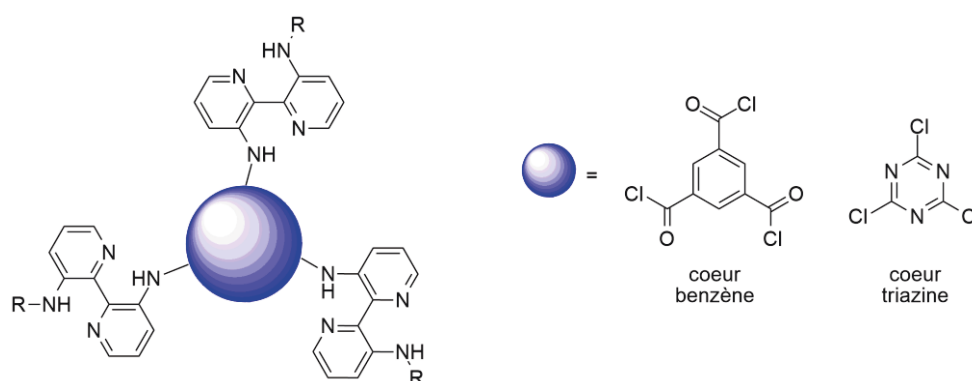


Figure 3.35 : Molécules cibles de type C3 sans TTF

a) Synthèse

La synthèse de ces C3 sans TTF est bien plus courte que celle avec TTF. En effet, les molécules cibles sont obtenues en seulement deux étapes (Schéma 3.5).

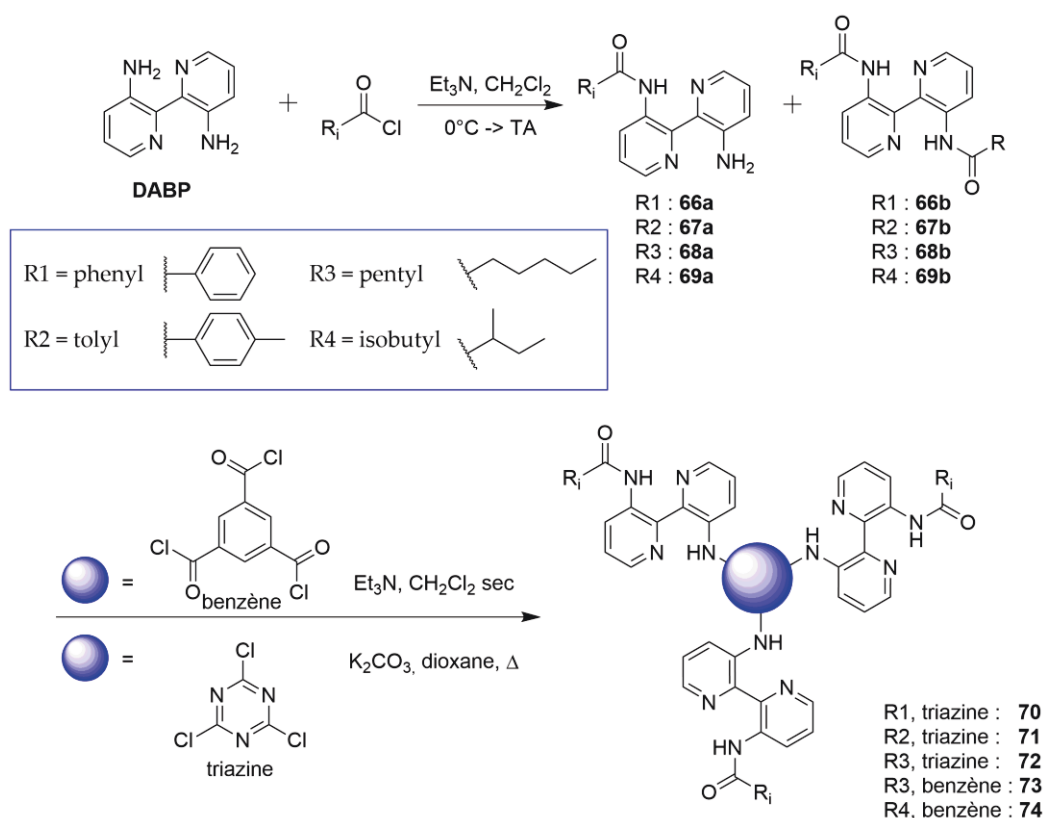


Schéma 3.5 : Schéma réactionnel pour la synthèse des C3 sans TTF

La première étape consiste à faire la mono-substitution de la DABP par le substituant de notre choix pour obtenir le bras du C3. Quatre substituants différents ont été fixés sur la DABP : le benzoyl (R₁) et le toluyl (R₂) comme motifs aromatiques, le pentoyl achiral (R₃) et l'isopentoyl chiral (R₄) comme motifs aliphatiques. Cette réaction conduit à la formation de la DABP mono-acylée comme attendue ainsi qu'à une petite quantité de DABP di-acylée.

La deuxième étape est la formation du C3. Pour ce faire, trois équivalents de bras sont utilisés pour un équivalent de cœur. Le cœur triazine a été utilisé avec les substituants R₁, R₂ et R₃ tandis que le cœur benzène a été employé avec R₃ et R₄. Cinq molécules sont ainsi obtenues dans le but de faire des cristaux.

Le rendement global pour la synthèse d'un des C3 sans TTF varie de 30 % à 60 % selon les substituants et le cœur utilisés.

b) Spectres d'absorption

Le spectre d'absorption des C3 sans TTF a été enregistré (Figure 3.36).

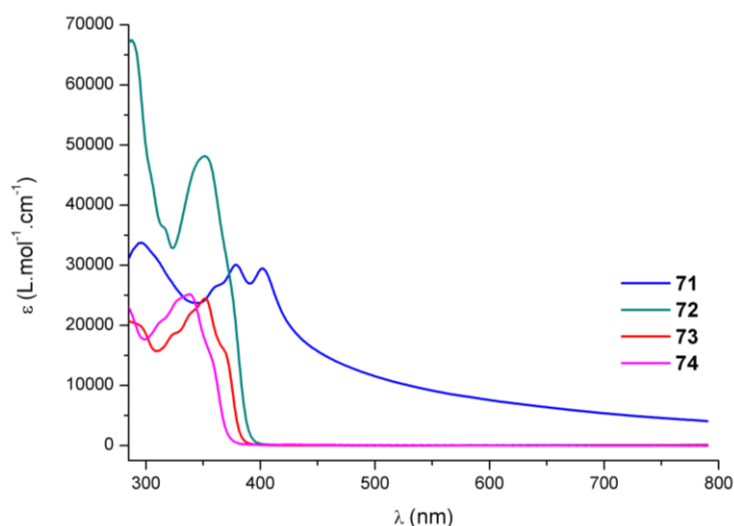


Figure 3.36 : Spectre d'absorption des molécules **71** (THF, trouble), **72** (THF), **73** (toluène) et **74** (DCM)

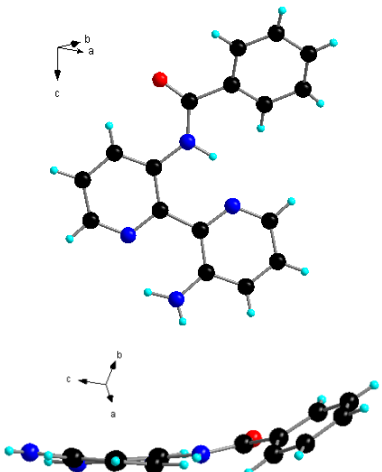
La molécule **71** donne lieu à un spectre très large car elle n'est pas complètement soluble dans le THF. Les molécules **73** et **74** qui ont un cœur benzène ont des spectres similaires avec un décalage entre les deux. Les bandes de la molécule **72** se situent aux mêmes longueurs d'onde que celles des cœurs benzènes.

c) Etude par diffraction des rayons X des intermédiaires

Des cristaux ont été obtenus pour les DABP mono- et di-acylées.

Par évaporation d'un mélange pentane/dichlorométhane, des aiguilles jaunes claires de **66a** ont été obtenues. La molécule cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique *Pbn2* du système orthorhombique avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique (Tableau 3.1).

Tableau 3.1: Structure cristalline de **66a** et paramètres principaux

66a		
<i>Orthorhombique</i>	<i>Pbn2</i>	
$a = 6,034 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 11,867 \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$	
$c = 19,775 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1416.0 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Aiguille jaune	$R = 4,0 \%$	

Dans **66a**, la bipyridine est quasi-plane ($8,3^\circ$) et adopte une conformation transoïde de par la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires fortes entre l'hydrogène

de l'amide et une pyridine (1,76 Å) et entre un hydrogène de l'amine et une pyridine (2,03 Å). On observe aussi une liaison H intermoléculaire entre le deuxième hydrogène de l'amine et l'oxygène de l'amide d'une autre molécule (2,55 Å) ce qui assure la cohésion du cristal. De plus, les molécules s'empilent selon l'axe *b* formant des colonnes qui s'alternent selon l'axe *c* (Figure 3.37).

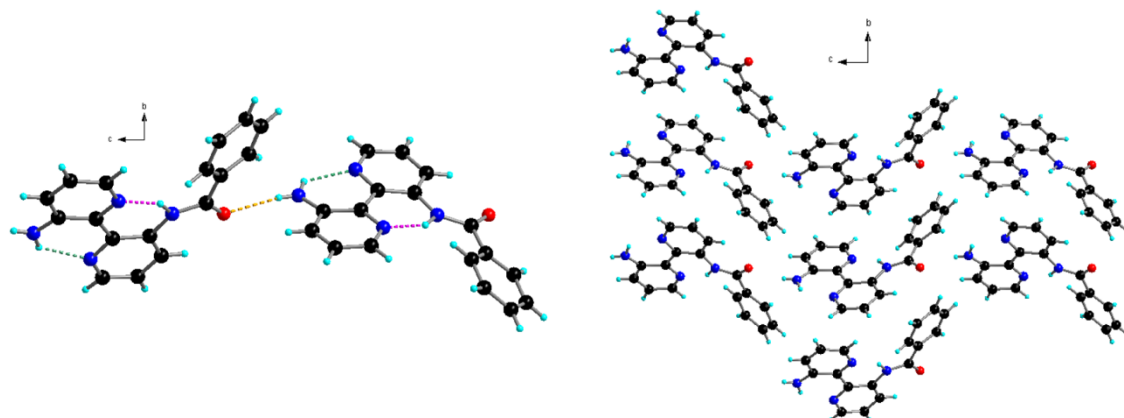
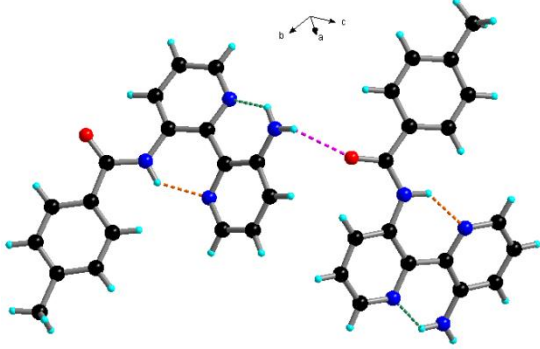


Figure 3.37 : Mise en évidence des liaisons inter- et intramoléculaires (gauche) et empilement des molécules **66a** (droite) selon *a*

Par évaporation dans le dichlorométhane, de gros prismes orange de **67a** ont été obtenus et caractérisés par diffraction de rayons X. **67a** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *P*-1 du système triclinique avec deux molécules en positions générales dans l'unité asymétrique (Tableau 3.2).

Tableau 3.2 : Structure cristalline de **67a** et paramètres principaux

67a		
<i>Triclinique</i>	<i>P</i> -1	
<i>a</i> = 9,168 Å	α = 107,95 °	
<i>b</i> = 11,895 Å	β = 93,22 °	
<i>c</i> = 14,848 Å	γ = 95,66 °	
<i>V</i> = 1526,5 Å ³	<i>Z</i> = 4	
Prisme orange	<i>R</i> = 6,0 %	

Bien que **67a** soit très similaire à **66a** on observe plusieurs différences dans l'agencement des molécules dans le cristal. On retrouve les mêmes liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, par contre la bipyridine est beaucoup moins plane dans **67a** avec une torsion de 23,7 ° pour l'une des molécules et de 14,9 ° pour l'autre molécule de l'unité indépendante. Les empilements selon les axes *b* et *c* se ressemblent sauf que là où **66a** n'avait qu'une molécule, **67a** en a deux. Ce sont ces deux molécules qui forment des colonnes (Figure 3.38).

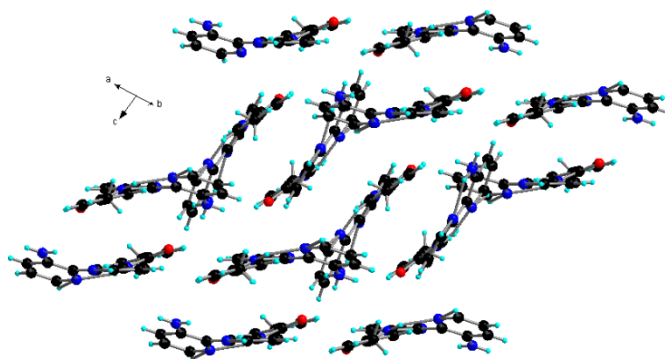
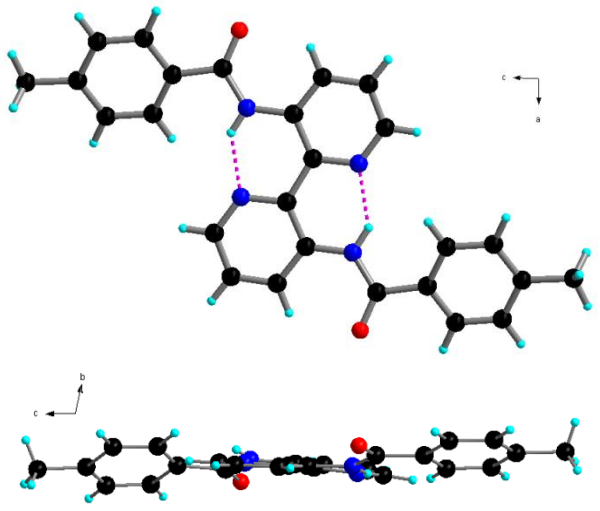


Figure 3.38 : Agencement des molécules **67a**

Par évaporation dans le dichlorométhane, des aiguilles légèrement jaunes de **67b** ont été obtenues. **67b** cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique avec une molécule et demie en position générale dans l'unité asymétrique (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Structure cristalline de **67b** et paramètres principaux

67b		
<i>Triclinique</i>	<i>P-1</i>	
$a = 10,449 \text{ \AA}$	$\alpha = 103,78^\circ$	
$b = 10,984 \text{ \AA}$	$\beta = 90,83^\circ$	
$c = 14,294 \text{ \AA}$	$\gamma = 97,69^\circ$	
$V = 1577 \text{ \AA}^3$	$Z = 1$	
Aiguille jaune	$R = 7,5 \%$	

Dans **67b**, la bipyridine est quasi-plane ($5,1^\circ$) mais les substituents toluyles ne sont pas dans le même plan. On observe les mêmes liaisons hydrogène intramoléculaires que précédemment qui maintiennent la bipyridine en conformation transoïde, par contre, de par l'absence de deuxième hydrogène sur l'un des azotes, il n'y a pas de liaison hydrogène intermoléculaire. Les molécules s'alignent selon a et les chaînes formées sont décalées les unes par rapport aux autres selon b (Figure 3.39).

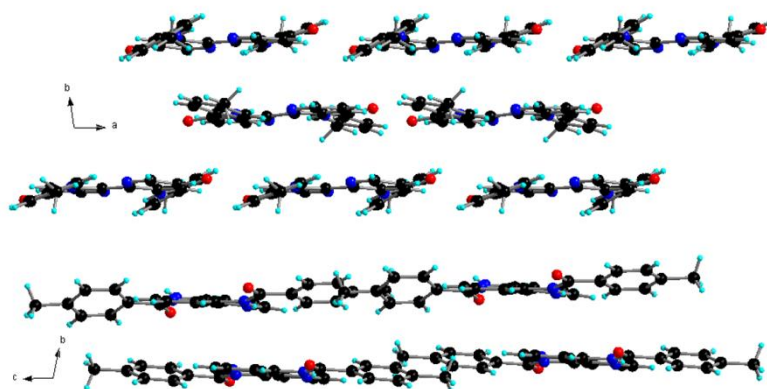
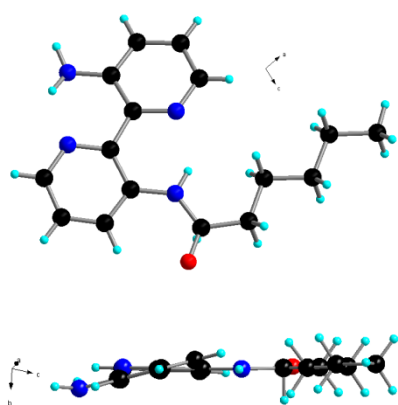


Figure 3.39 : Agencement des molécules **67b** : projection selon *c* (haut) et selon *a* (bas)

Par évaporation dans le dichlorométhane, la molécule **68a** a formé des plaquettes incolores. Elle cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique $P2_1/c$ du système monoclinique avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique (Tableau 3.4).

Tableau 3.4 : Structure cristalline de **68a** et paramètres principaux

68a		
<i>Monoclinique</i>	$P2_1/c$	
$a = 9,789 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 7,818 \text{ \AA}$	$\beta = 98,84^\circ$	
$c = 20,063 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1517,1 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Plaquette incolore	$R = 9,5 \%$	

Dans **68a**, la bipyridine n'est pas plane, elle présente une torsion de $15,4^\circ$ et la chaîne hexyle est dans le plan de la pyridine à laquelle elle est rattachée. Les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires vues précédemment sont présentes là aussi, ce qui forme des chaînes de molécules selon *c* qui s'empilent en tête-bêche selon *b* (Figure 3.40).

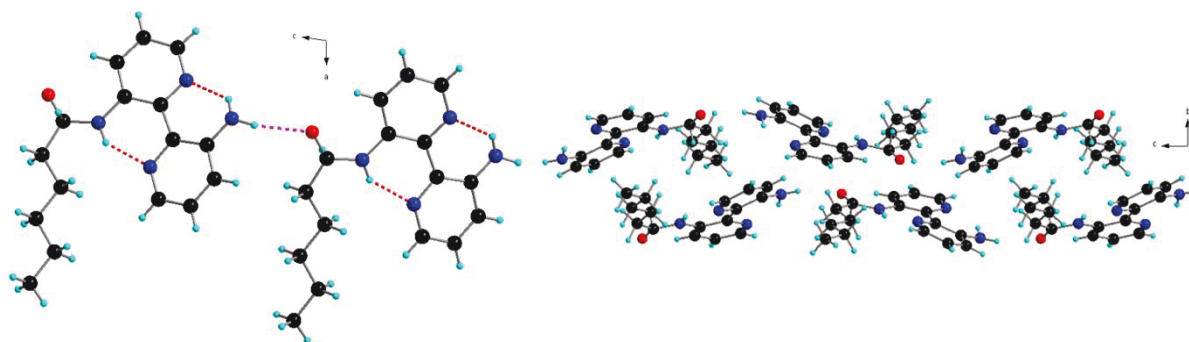


Figure 3.40 : Mise en évidence des liaisons H (gauche) et agencement des molécules **68a** selon *a* (droite)

d) Matériaux

On s'intéresse aux matériaux formés par les molécules cibles de symétrie 3. Le but était d'obtenir des cristaux pour avoir une caractérisation par rayons X des matériaux mais cela n'a pas toujours été possible.

La molécule **70** s'avère insoluble dans les solvants communs, par conséquent aucun matériau n'a été obtenu.

La molécule **71** est elle aussi très insoluble et n'a pas donné de cristaux. Elle semble former de petits agrégats fibreux qui ont pu être observés par microscopie, mais ces fibres sont petites et pas très bien définies comme on peut le voir plus précisément par microscopie MEB (Figure 3.41).

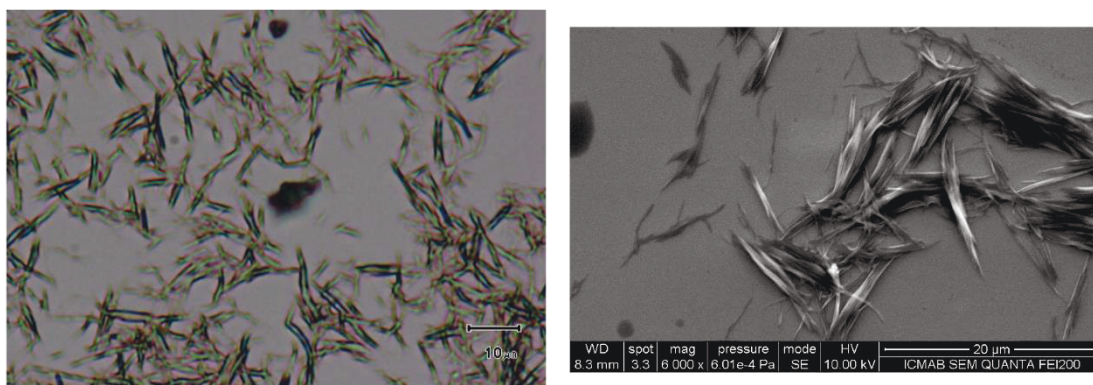
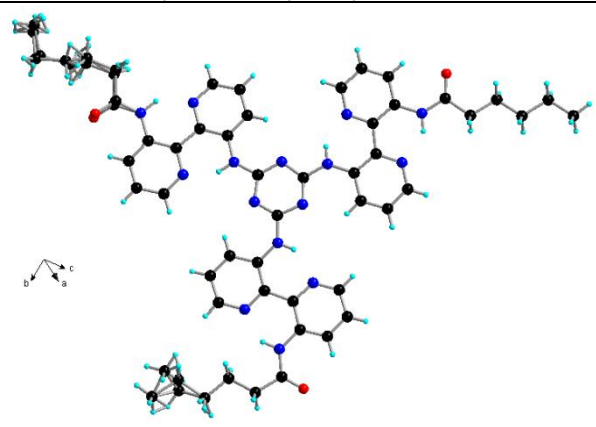


Figure 3.41 : Images en microscopie (gauche) et en MEB (droite) de la molécule **71** en solution dans le DCM après chauffage puis refroidissement à température ambiante

La molécule **72** a donné des cristaux par diffusion de pentane dans du dichlorométhane. Elle cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 du système triclinique avec une molécule indépendante dans l'unité asymétrique. Elle présente du désordre au niveau des chaînes alkyles (Tableau 3.5).

Tableau 3.5 : Structure cristalline de 72 et paramètres principaux

72		
<i>Triclinique</i>	<i>P-1</i>	
$a = 10,741 \text{ \AA}$	$\alpha = 76,16^\circ$	
$b = 12,054 \text{ \AA}$	$\beta = 74,54^\circ$	
$c = 19,198 \text{ \AA}$	$\gamma = 85,93^\circ$	
$V = 2326.0 \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
Aiguille incolore	$R = 6,6 \%$	

On constate sur la Figure 3.42 que le cœur de la molécule est quasi-plan. En effet, les trois bipyridines ne présentent pas la torsion en forme d'hélice qui normalement favorise la formation d'un assemblage supramoléculaire hélicoïdal. Elles sont au contraire presque planes et dans le plan du cœur central. Cette particularité pourrait expliquer pourquoi on ne forme pas de fibres avec le cœur triazine. De plus, si l'on regarde l'agencement dans le cristal des molécules, on remarque qu'elles ne s'empilent pas les unes au-dessus des autres mais qu'elles se décalent avec une distance de plus de 10 Å entre les cœurs, ne favorisant pas les interactions intermoléculaires.

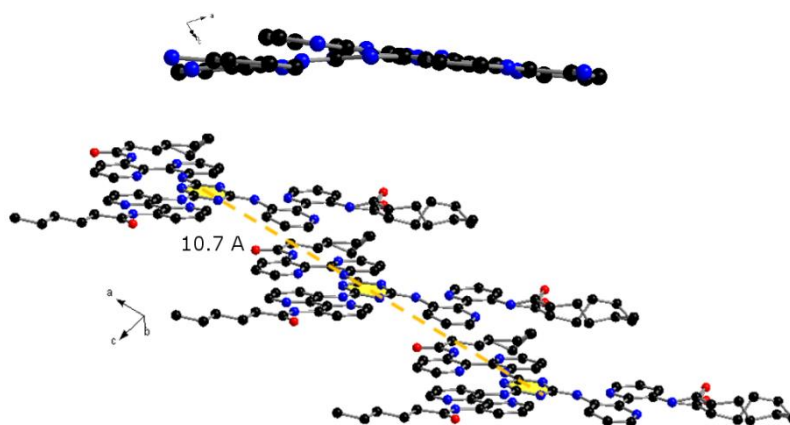


Figure 3.42 : Planarité du cœur de 72 (en haut) et agencement des molécules (en bas) ; omission des hydrogènes pour plus de clarté

La molécule 73, équivalent de 72 avec le cœur benzène a cristallisé par chauffage dans le THF puis refroidissement à température ambiante. Les cristaux obtenus dans la solution sont de très petites plaquettes incolores (longueur $\approx 0,1 \text{ mm}$). Des aiguilles sont aussi obtenues dans la méthyléthylcétone (MEK) par refroidissement lent sur une plaque chauffante. La cristallinité des plaquettes et des aiguilles est clairement visible par microscopie cependant elles ne diffractent pas assez pour être caractérisées par diffraction de rayons X (Figure 3.43).

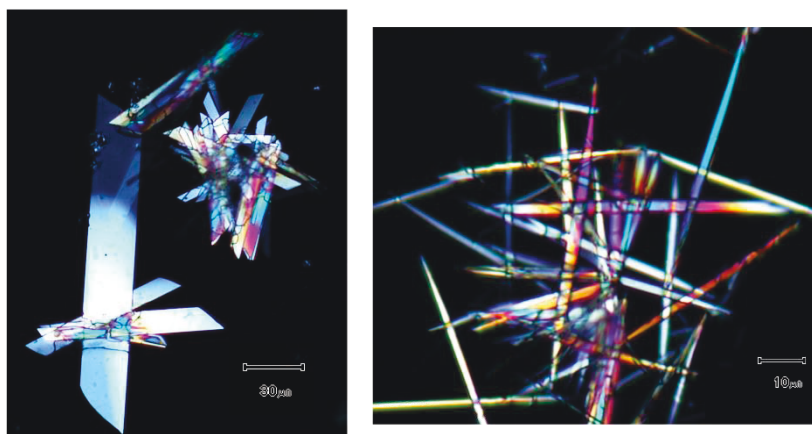


Figure 3.43 : Images de **73** au microscope ; à gauche en solution dans le THF après chauffage puis refroidissement à TA, à droite dans la MEK après refroidissement lent sur une plaque chauffante

La molécule **74** est la seule de la série qui soit chirale. Par conséquent, on s'attend à observer des empilements formant une hélice supramoléculaire ayant une hélicité préférentielle définie par la chiralité au niveau de la molécule. Malheureusement, toutes les tentatives de cristallisation ont conduit à la formation de longues fibres blanches qui dans certains cas donnent même des rubans dont l'hélicité ne peut pas être déterminée malgré une observation en microscopie MEB (Figure 3.44).

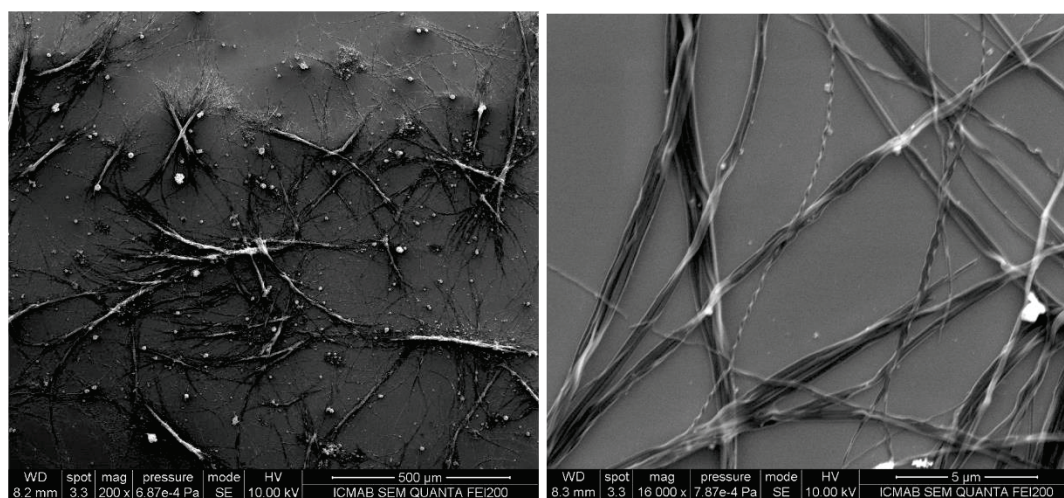


Figure 3.44 : Images en microscopie MEB de **74** : dans le THF après refroidissement rapide dans la glace (gauche) ; dans la MEK par refroidissement à température ambiante

Pour conclure sur ces molécules de symétrie 3 sans unité TTF, on peut dire que d'après l'étude par rayons X le cœur triazine-DABP est globalement plan. Il lui manque la forme en hélice qui est normalement responsable de la formation d'agrégats hélicoïdaux 1D. Pour ce qui est du cœur BTA-DABP nous n'avons pas réussi à déterminer sa géométrie, les cristaux étant trop petits ou la molécule préférant former des fibres.

3. Les C3 sans DABP

a) Littérature

Jusqu'à maintenant le cœur utilisé pour faire les molécules de symétrie 3 était composé du cœur central (benzène ou triazine) associé à trois motifs DABP. Nous avons vu que le cœur avec la triazine était globalement plan et nous n'avons pas pu déterminer la géométrie du cœur benzène.

Dans la littérature, les substituants sont parfois fixés directement sur le cœur central BTA sans motif DABP et ces molécules donnent de bons résultats pour l'assemblage.⁵ Par exemple si l'on considère les molécules **N** chirale et **O** achirale, le bras de la molécule de symétrie 3 n'est constitué que d'une chaîne chirale ou achirale et les bras sont fixés directement sur le cœur BTA (Figure 3.45). De ce fait, la chiralité est au plus près du cœur.

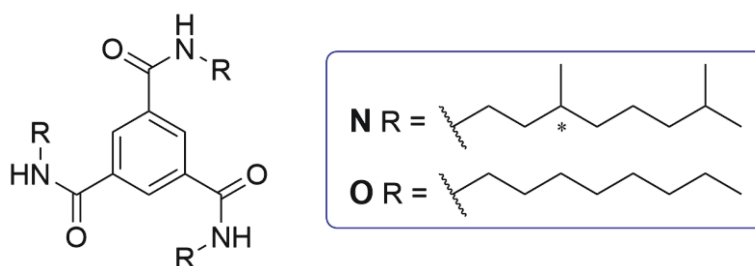


Figure 3.45 : Molécule de symétrie 3 avec un cœur BTA

Les molécules **N** et **O** donnent des résultats très similaires à ceux obtenus pour les molécules **A** et **B**.

Elles forment des agrégats hélicoïdaux qui donnent lieu à des signaux non nuls en CD. Des effets d'amplification de chiralité sont observés tel que le principe du S&S. Avec 2,5 % de **N** un signal CD maximal est atteint ce qui revient à organiser 80 soldats **O** avec seulement 1 sergent **N**.³⁰ La MR est elle aussi efficace avec des ee d'environ 20 % à 30 % (Figure 3.46).³¹

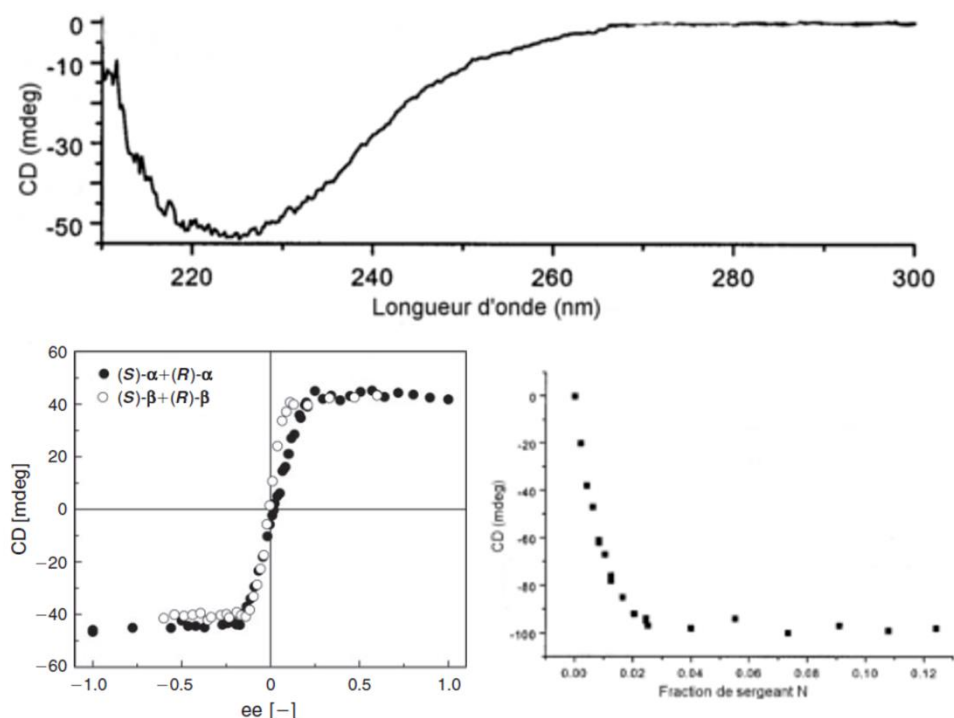


Figure 3.46 : Spectre CD de N dans l'heptane (en haut) ; MR pour α -N et β -N à 223 nm (en bas à gauche) ; Principe du S&S pour N (sergent) et O (soldats) à 224 nm (en bas à droite)

On retrouve aussi la règle « pair-impair » qui a été étudiée sur les différents isomères de N en déplaçant le méthyle de la position α jusqu'à la position δ . α et γ donne un spectre CD qui a le même signe et qui est opposé à celui obtenu pour β et δ (Figure 3.47).³²

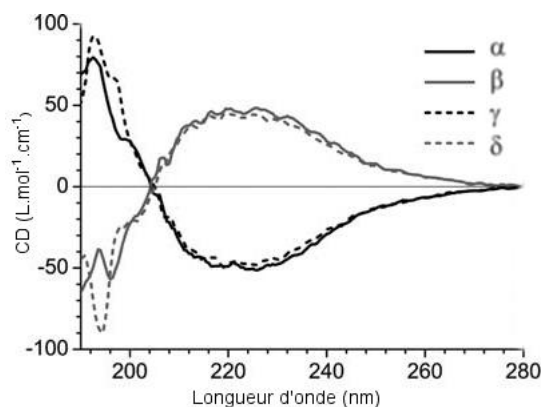


Figure 3.47 : Mise en évidence par CD de la règle « pair-impair » dans les composés isomères de N

Il existe aussi des différences entre le cœur BTA et le cœur BTA-DABP. Dans le cas du cœur BTA-DABP c'est l'orientation en hélice des trois DABP qui confère à la molécule la capacité à s'organiser en agrégats hélicoïdaux. Dans le cas du cœur BTA, la forme en hélice est fournie par les liaisons hydrogène intermoléculaires qui se forment entre le NH d'une molécule et le CO d'une autre comme représenté sur la Figure 3.48.³³ En effet, les hydrogènes ne sont pas occupés par les liaisons hydrogène intramoléculaires avec la bipyridine comme dans le cas du cœur BTA-DABP.

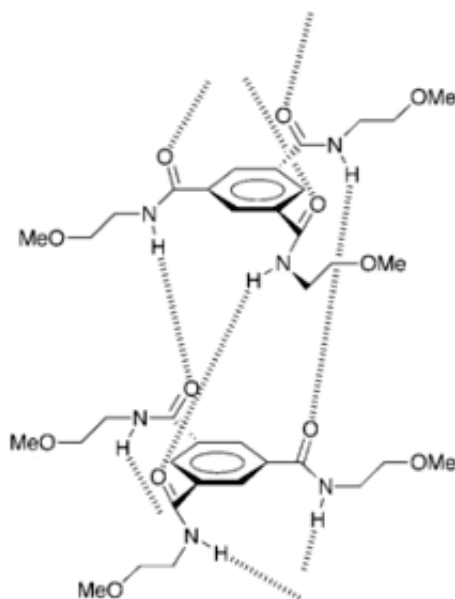


Figure 3.48 : Liaisons hydrogène intermoléculaires en hélice dans des agrégats ayant un cœur BTA

En outre, l'assemblage des molécules **A** se fait selon un mécanisme isodesmique⁶ alors que celui des molécules **N** utilise un mécanisme coopératif.³⁴

Par conséquent, nous avons décidé de synthétiser des systèmes **C3** avec des TTF comme substituants mais sans DABP.

b) Synthèse

Deux molécules ont été ciblées : une achirale avec des groupements propyles **75** et une chirale avec des groupements isopentyles **76** (Figure 3.49).

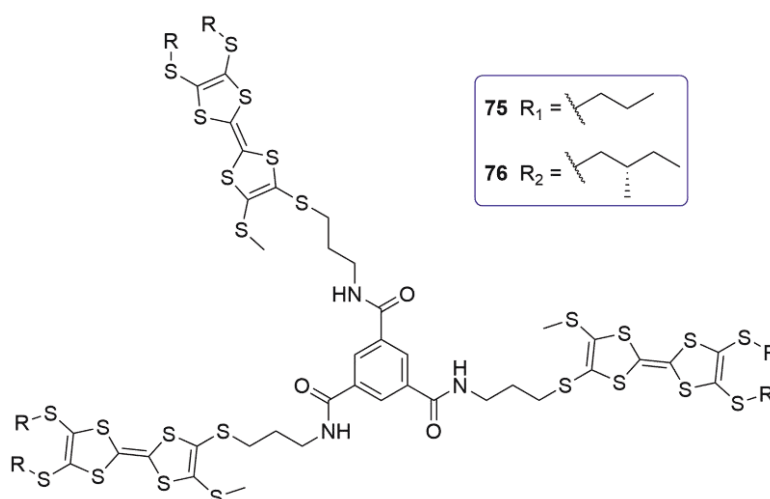
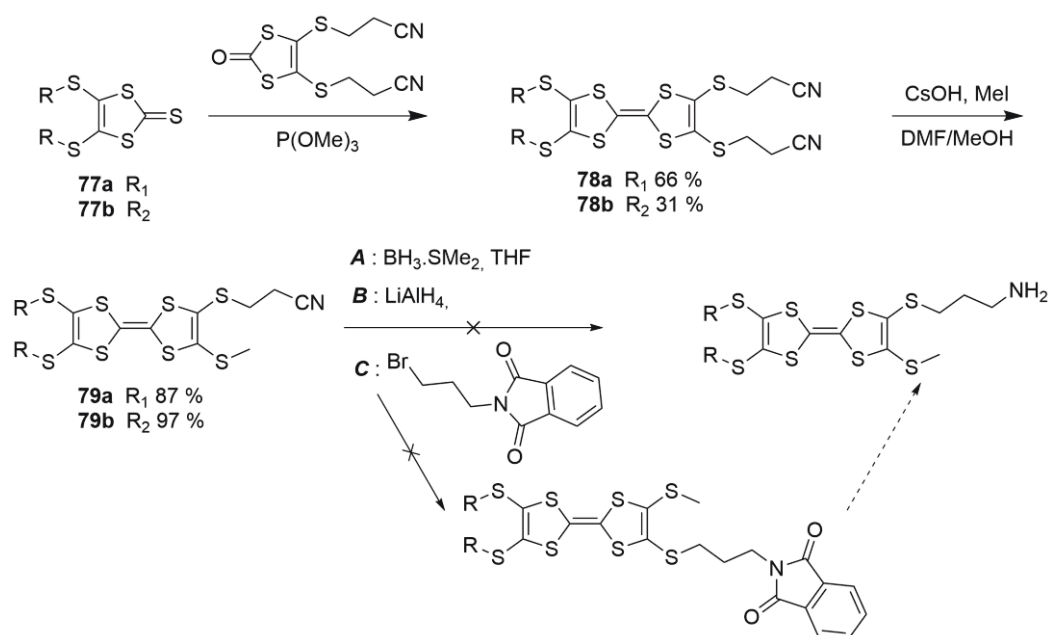


Figure 3.49 : Molécules cibles de type C3 sans DABP

La synthèse des molécules cibles se fait selon le Schéma 3.6. Le demi-TTF 4,5-dicyanopropionitrile-1,3-dithiole-2-one et le demi-TTF de type

1,3-dithiole-2-thione **77a-b** avec les groupements propyles sont bien connues. La première étape consiste à coupler ces deux moitiés pour former le TTF. Puis, un des groupements propionitriles est remplacé par un méthyle. Jusqu'ici la synthèse des deux composés se fait sans problème.

La réduction du nitrile en amine a, quant à elle, posée des difficultés. En effet, trois méthodes différentes ont été utilisées dans le but d'obtenir cette amine. La voie A consiste à utiliser un borane ($\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$). La voie B emploie un hydrure (LiAlH_4). La voie C utilise une étape intermédiaire qui remplace le nitrile par un phthalimide avant de donner l'amine. Aucune de ces trois méthodes n'a permis de former l'amine désirée, par conséquent la dernière étape conduisant au C3 n'a pas pu être réalisée.



Pour des raisons synthétiques, les molécules cibles **75** et **76** n'ont donc pas été obtenues.

4. Les C3 dissymétriques

a) Objectifs

Nous avons vu que quand la molécule de symétrie 3 ne possède que des substituants achiraux sur les TTF, l'assemblage supramoléculaire hélicoïdal formé n'a pas d'hélicité préférentielle. À l'inverse, quand tous les groupements sont chiraux, l'assemblage présente une hélicité préférentielle et on observe des fibres *M* ou des fibres *P*.²⁴

Ici, nous nous intéressons aux cas intermédiaires c'est-à-dire quand le C3 n'est plus symétrique et présente soit deux bras achiraux et un bras chiral soit deux bras

chiraux et un bras achiral. La question que l'on se pose est combien de substituants chiraux sont nécessaires pour induire l'hélicité de l'assemblage supramoléculaire.

b) Littérature

La désymétrisation des molécules de symétrie ayant un cœur BTA-DABP a été faite par Meijer.³⁵ La synthèse est effectuée en deux temps pour fixer séparément les différents bras.

La molécule dissymétrique **P** étudiée possède deux bras chiraux identiques à ceux de la molécule **A** et un bras achiral avec un groupement benzène au bout à la place du tri(alkoxy)benzène (Figure 3.50).

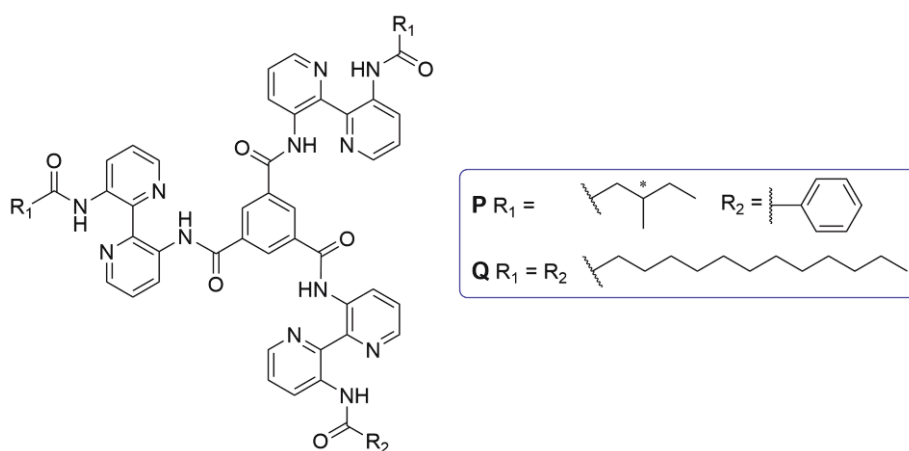


Figure 3.50 : Molécules dissymétriques

Les propriétés d'amplification de chiralité de la molécule **P** ont été analysées. Le principe du S&S s'est avéré aussi efficace que pour les molécules ayant trois bras chiraux car seulement 5 % de **P** sont nécessaires pour organiser les molécules symétriques achirales **Q** et pour avoir un signal CD maximal.³⁵

Dans le cas de molécules ayant des groupements plus polaires, l'importance du solvant a été mise en évidence ainsi que son rôle primordial dans les types d'agrégats formés.³⁶

c) Synthèse

Le C3 achiral avec des groupements butyles sur les TTF **56a** a déjà été synthétisé précédemment de même que le C3 chiral avec des isopentyles **56b**. De plus, les butyles et les isopentyles sont très proches. Par conséquent, nous avons choisi de faire les molécules non-symétriques en mélangeant ces deux types de substituants. Les molécules cibles sont donc celles possédant deux bras butyles et un bras isopentyle **77** et celle ayant deux bras isopentyles et un bras butyle **78** (Figure 3.51).

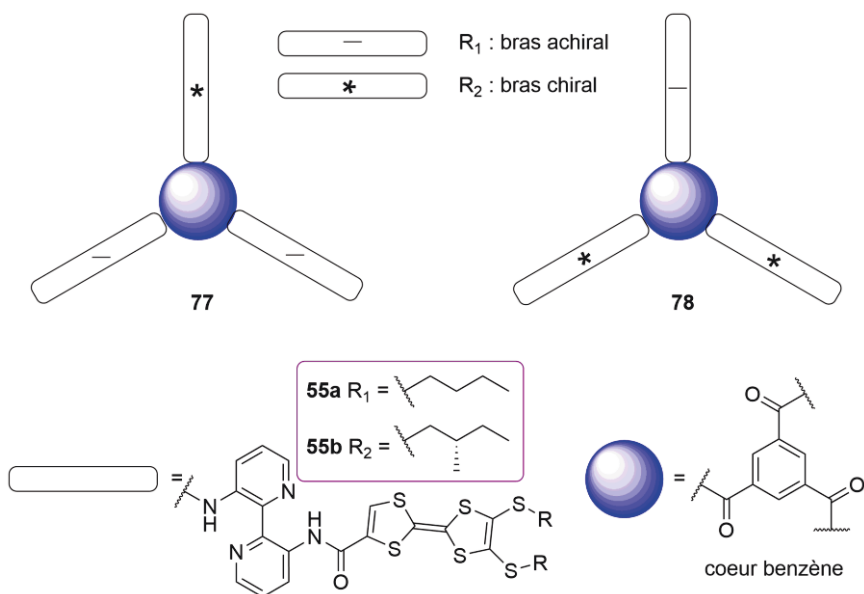


Figure 3.51 : Molécules cibles dissymétriques

La synthèse des bras butyles et isopentyles a déjà été décrite précédemment. La première étape démarre du cœur central dissymétrique **79** sur lequel sont fixés deux bras, formant **80**. Ensuite, de manière à attacher le troisième bras, l'ester doit être saponifié en **81** pour ensuite former le chlorure d'acyle. Cette saponification a été testée dans plusieurs solvants, malheureusement le cœur avec ses deux bras est déjà très peu soluble. Ce manque de solubilité empêche la saponification d'avoir lieu et posera de plus problème pour les étapes suivantes (Schéma 3.7).

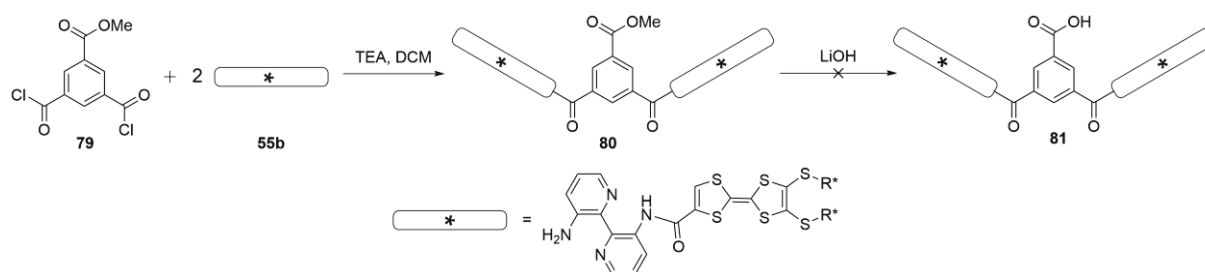


Schéma 3.7 : Synthèse des molécules dissymétriques

Les molécules cibles choisies n'ont donc pas pu être obtenues. Il faudrait envisager d'autres types de groupements chiraux et achiraux qui apporteraient plus de solubilité comme par exemple les chaînes tétra(éthylène glycol) que l'on a utilisées pour faire le C3 symétrique **56d** avec une version chirale de ces chaînes comme dans les molécules dissymétriques de Meijer.³⁶

5. C3-Hélicène

a) Objectifs

On a vu sur le Schéma 3.4 qu'en associant le demi-TTF (1,3-dithiole-2-thione)-DABP **64** avec un demi-TTF de type 1,3-dithiole-2-one de notre choix on pouvait facilement

obtenir le bras des C3. En utilisant une 1,3-dithiole-2-one fixée sur un [4]-hélicène on pourrait obtenir sans trop de difficulté un C3-TTF-H4.

Nous avons aussi envisagé de synthétiser un C3-H4 sans TTF plus facile et plus rapide à obtenir. On peut former ainsi un C3 dont la chiralité n'est pas fixée car le [4]-hélicène n'est pas stable configurationnellement mais qui fournit la forme en hélice. Par conséquent, on devrait avoir des empilements séparés des deux énantiomères car un hélicène *M* ne s'empile pas avec un *P*. Enfin, la molécule permettra potentiellement de faire des cristaux et donc d'avoir une structure rayons X avec le cœur BTA-DABP.

b) Synthèse

La synthèse du C3-H4 **89** a été envisagée selon le schéma de rétro-synthèse suivant (Schéma 3.8). Deux voies ont été imaginées pour obtenir l'acide intermédiaire **86**.

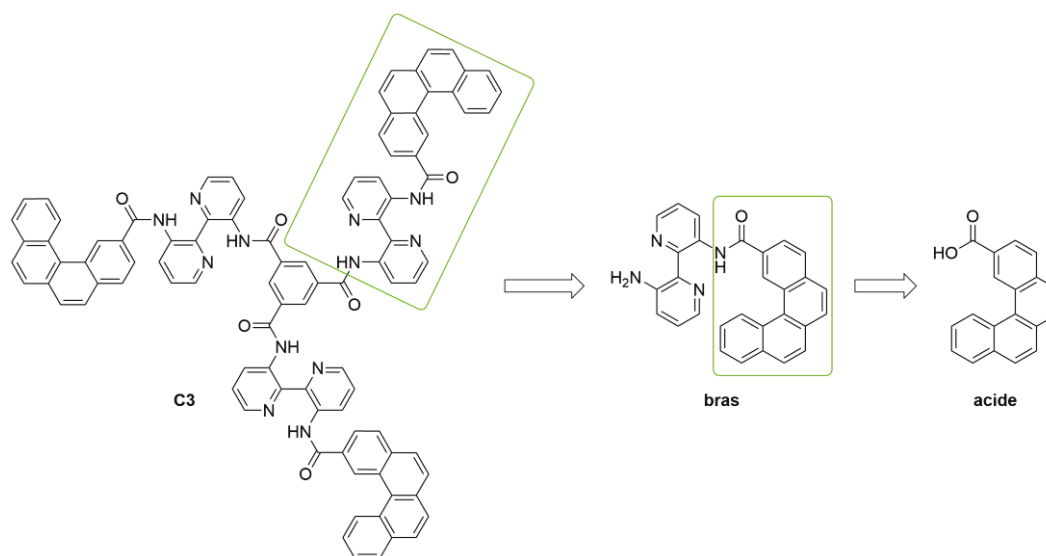


Schéma 3.8 : Schéma rétrosynthétique du C3-H4 **89**

La voie A consiste à synthétiser l'acide **86** à partir du bromure **42**. La voie B quant à elle utilise l'ester **85** qui est ensuite saponifié pour donner **86** (Schéma 3.9).

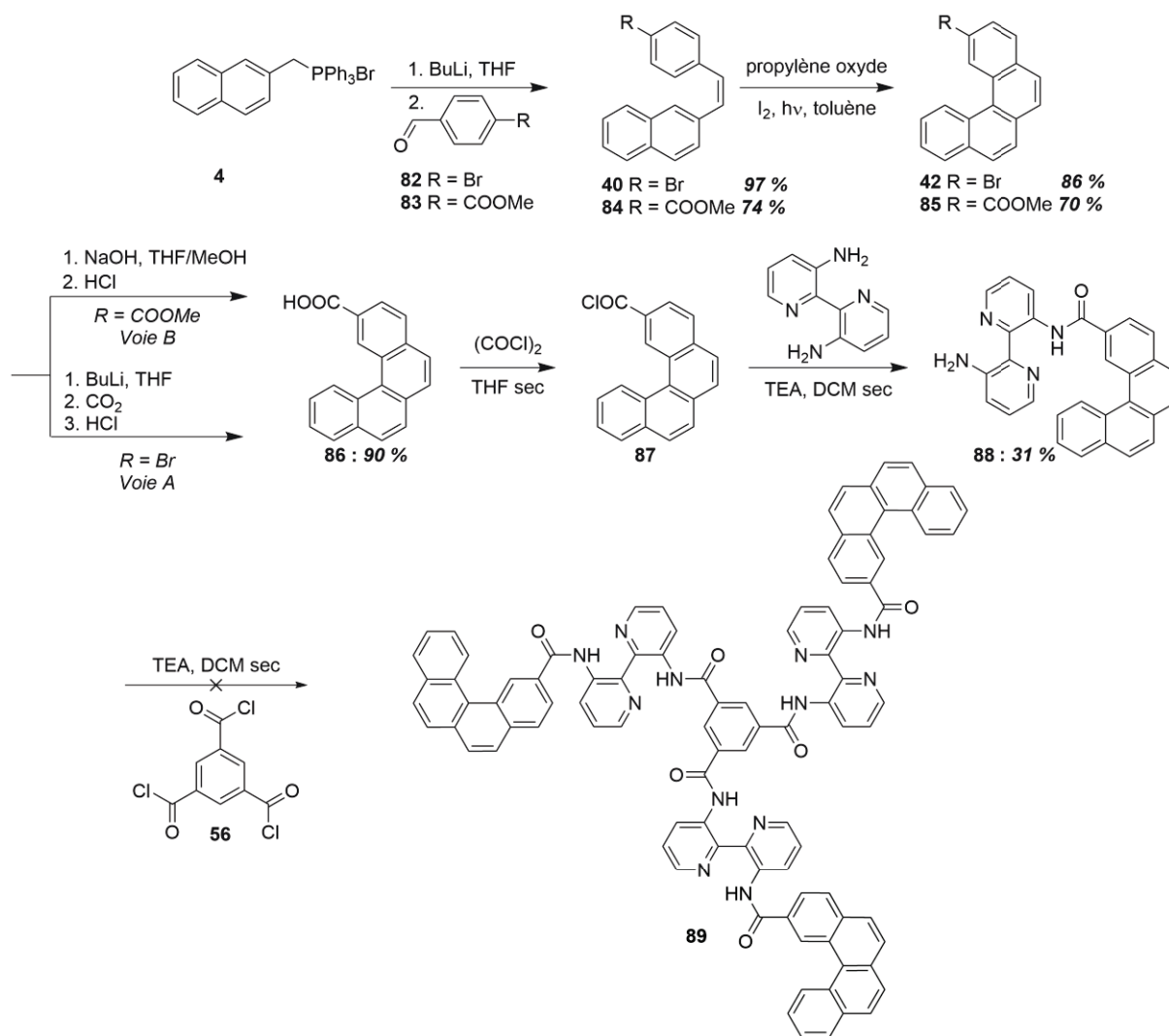


Schéma 3.9 : Synthèse du C3-H4 89

Les deux voies de synthèse débutent par une réaction de Wittig entre le bromure de phosphonium **4** et le 4-bromobenzaldéhyde **82** pour la voie A ou le méthyl 4-formylbenzoate **83** pour la voie B. Les deux réactions fonctionnent bien, on obtient les stilbènes **40** et **84** avec de très bons rendements. Les stilbènes sont ensuite photocyclisés pour former les [4]-héliènes correspondants ; le 2-bromo-[4]-héliène **42** et le méthyl 2-carboxylate-[4]-héliène **85**.

Pour la voie A, le bromure est ensuite transformé en acide en une seule étape. **42** réagit dans un premier temps avec du BuLi pour générer le carbanion. Ensuite on fait buller du dioxyde de carbone dans la réaction à l'aide de carboglace, puis de l'acide chlorhydrique est ajouté pour obtenir l'acide **86**. Ce dernier est bien généré mais il s'avère difficile à purifier car on ne peut pas faire de chromatographie sur colonne dessus pour éliminer les restes de bromure de départ.

Pour la voie B, l'ester **85** est simplement saponifié avec de l'hydroxyde de lithium et l'acide peut être purifié sans avoir recours à une chromatographie. La voie B s'est donc avérée être la meilleure façon d'obtenir l'intermédiaire **86**.

L'acide **86** est ensuite transformé en chlorure d'acyle **87** par du chlorure d'oxalyle. **87** réagit ensuite avec la DABP selon une réaction d'amidation pour former le H4-DABP **88**. **88** représente l'un des trois bras de la molécule finale, il faut donc mélanger trois équivalents de **88** avec un équivalent du cœur 1,3,5-benzène tricarbonyl trichlorure **56** dans le but d'obtenir la molécule cible **89**. La réaction a été effectuée dans les conditions habituelles utilisées précédemment, mais **89** n'a pas été obtenu. La réaction peut être plus difficile avec ces substituants. Faire la réaction au reflux plutôt qu'à température ambiante peut être une solution à cette difficulté et devra être essayé.

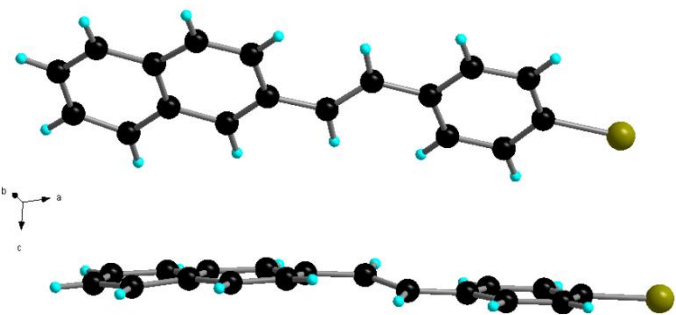
La molécule **89** n'a pas été obtenue avant la fin de la thèse mais devrait pouvoir l'être à l'avenir.

c) Structures rayons X

Les structures rayons X des stilbènes **40** et **84** ont été résolues.

La molécule **40** cristallise par évaporation du chloroforme deutéré dans le tube RMN. Des plaquettes incolores constituées du conformère *trans* de **40** sont formées. **40** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique C2 du système monoclinique avec deux molécules indépendantes en position générale dans l'unité asymétrique (Tableau 3.6).

Tableau 3.6 : Structure cristalline de *trans*-**40** et paramètres principaux

40		
<i>Monoclinique</i>	<i>C2</i>	
$a = 60.80 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 5.956 \text{ \AA}$	$\beta = 94.28^\circ$	
$c = 7.483 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 2702 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Plaquette incolore	$R = 10,2 \%$	

La molécule est globalement plane. Les deux molécules indépendantes sont orientées à 53° l'une par rapport à l'autre ce qui entraîne un empilement « en épi » des molécules. On observe une alternance des deux types de molécules (Figure 3.52).

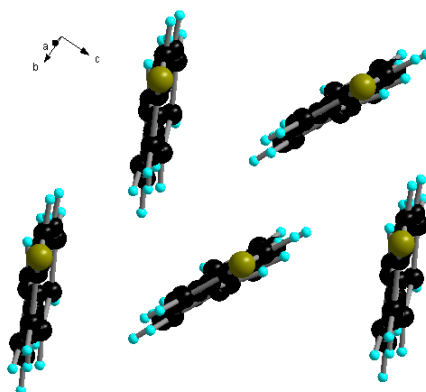
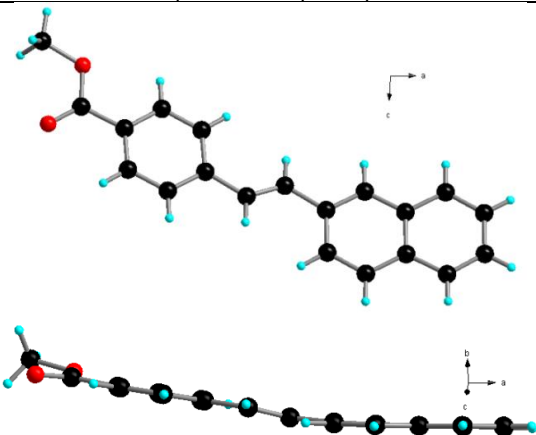


Figure 3.52 : Agencement des molécules *trans*-40

La molécule **84** cristallise par évaporation de dichlorométhane et forme des plaquettes épaisses incolores constituées du conformère *trans*. **84** cristallise dans le groupe d'espace non-centrosymétrique *Cc* du système monoclinique avec une molécule indépendante en position générale dans l'unité asymétrique (Tableau 3.7).

Tableau 3.7 : Structure cristalline de *trans*-**84** et paramètres principaux

84		
<i>Monoclinique</i>	<i>Cc</i>	
$a = 33.948 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	
$b = 7.328 \text{ \AA}$	$\beta = 93.26^\circ$	
$c = 6.043 \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$	
$V = 1500.9 \text{ \AA}^3$	$Z = 4$	
Plaquette incolore	$R = 4,7 \%$	

L'empilement de *trans*-**84** est proche de celui de *trans*-**40**. On regarde l'agencement en « épi ». On observe une alternance entre les deux formes *trans* possibles selon l'axe *b*. De plus, les molécules s'alignent selon l'axe *a* (Figure 3.53).

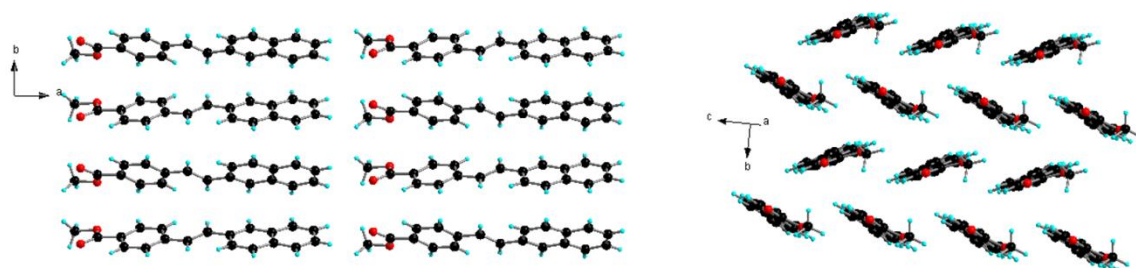


Figure 3.53 : Agencement des molécules *trans*-**84** selon l'axe *c* (gauche) et en « épi » (droite)

Références du chapitre 3 :

1. R. Palmans, J. A. Vekemans, E. W. Meijer *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1995**, 114, 277-284.
2. A. R. Palmans, J. A. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 300-307.
3. A. R. Palmans, J. A. Vekemans, E. E. Havinga, E. W. Meijer *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2648-2651.
4. R. Martín-Rapún, D. Byelov, A. R. Palmans, W. H. de Jeu, E. W. Meijer *Langmuir* **2009**, 25, 8794-8801.
5. J. J. van Gorp, J. A. Vekemans, E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14759-14769.
6. T. Metzroth, A. Hoffmann, R. Martín-Rapún, M. J. Smulders, K. Pieterse, A. R. Palmans, J. A. Vekemans, E. W. Meijer, H. W. Spiess, J. Gauss *Chem. Sci.* **2011**, 2, 69-76.
7. P. A. Korevaar, C. Schaefer, T. F. de Greef, E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 13482-13491.
8. J. Van Gestel, A. R. Palmans, B. Titulaer, J. A. Vekemans, E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5490-5494.
9. M. Green, M. P. Reidy *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6452-6454.
10. A. R. Palmans, E. W. Meijer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8948-8968.
11. a) T. Haino, M. Tanaka, Y. Fukazawa *Chem. Commun.* **2008**, 468-470. b) M. Tanaka, T. Ikeda, J. Mache, N. Kobaya, T. Haino *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 5082-5091.
12. M. M. Green, B. A. Garetz, B. Munoz, H. Chang *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4181-4182.
13. L. Brunsveld, H. Zhang, M. Glasbeek, J. M. Vekemans, E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6175-6182.
14. L. Brunsveld, B. G. Lohneijer, J. A. Vekemans, E. W. Meijer *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2001**, 41, 61-64.
15. M. Iyoda, M. Fukuda, M. Yoshida, S. Sasaki *Chem. Lett.* **1994**, 2369-2372.
16. A. González, J. L. Segura, N. Martín *Tetrahedron Lett.* **2000**, 3083-3086.
17. M. Hasegawa, J.-i. Takano, H. Enozawa, Y. Kuwatani, M. Iyoda *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 4109-4112.
18. H. Enozawa, M. Hasegawa, D. Takamatsu, K.-i. Fukui, M. Iyoda *Org. Lett.* **2006**, 8, 1917-1920.
19. M. Takase, N. Yoshida, T. Nishinaga, M. Iyoda *Org. Lett.* **2011**, 13, 3896-3899.
20. X.-J. Wang, L.-B. Xing, W.-N. Cao, X.-B. Li, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu *Langmuir* **2011**, 27, 774-781.
21. I. Danila, F. Riobé, J. Puigmartí-Luis, Á. Pérez del Pino, J. D. Wallis, D. B. Amabilino, N. Avarvari *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 4495-4504.
22. a) G. Steimecke, H.-J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer *Phosphorus and Sulfur* **1979**, 7, 49-55. b) C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, J. A. Howard *Synthesis* **1998**, 1615-1618.
23. Thèse Ion Dănilă, Université d'Angers, **2011**
24. a) I. Dănilă, F. Riobé, F. Piron, J. Puigmartí-Luis, J. D. Wallis, M. Linares, H. Ågren, D. Beljonne, D. B. Amabilino, N. Avarvari *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8344-8353. b) I. Danila, F. Pop, C. Escudero, L. N. Feldborg, J. Puigmartí-Luis, F. Riobé, N. Avarvari, D. B. Amabilino *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4552-4554.
25. a) G. N. Ramachandran, G. Kartha *Nature* **1955**, 176, 593-595. b) A. Rich, F. H. Crick *Nature* **1955**, 176, 915-916. c) A. Bhattacharjee, M. Bansal *IUBMB Life* **2005**, 57, 161-172.
26. a) J. J. Cornelissen, M. Fischer, N. A. Sommerdijk, R. J. Nolte *Science* **1998**, 280, 1427-1430. b) H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. Nolte *Science* **1999**, 284, 785-788. c) N. A. Sommerdijk, P. J. Buynsters, H. Akdemir, D. G. Geurts, A. M. Pistorius, M. C. Feiters, R. J. Nolte, B.

- Zwanenburg *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 127–136. d) J. A. Elemans, A. E. Rowan, R. J. Nolte *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2661–2670.
27. a) T. Shimizu, M. Masuda *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2812–2818. b) D. B. Amabilino, E. Ramos, J.-L. Serrano, T. Sierra, J. Veciana *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9126–9134. c) E. Ramos Lermo, B. M. Langeveld-Voss, R. A. Janssen, E. W. Meijer *Chem. Commun.* **1999**, 791–792. d) O. Henze, W. J. Feast, F. Gardebien, P. Jonkheijm, R. Lazzaroni, P. Leclère, E. W. Meijer, A. P. Schenning **2006**, *128*, 5923–5929. e) F. Tao, S. L. Bernasek *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1408–1453.
28. F. Pop, C. Melan, I. Danila, M. Linares, D. Beljonne, D. B. Amabilino, N. Avarvari *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 17443–17453.
29. T. Idhi-i, R. Kuwahara, A. Takata, Y. Jeong, K. Sakurai, S. Mataka *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 763–776.
30. L. Brunsveld, A. P. Schenning, M. A. Broeren, H. M. Janssen, J. A. Vekemans, E. W. Meijer *Chem. Lett.* **2000**, 292–293.
31. P. J. Stals, M. Artar, P. Vendrig, A. R. Palmans, E. W. Meijer *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 622–626.
32. Y. Nakano, T. Hirose, P. J. Stals, E. W. Meijer, A. R. Palmans *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 148–155.
33. M. P. Lightfoot, F. S. Mair, R. G. Pritchard, J. E. Warren *Chem. Commun.* **1999**, 1945–1946.
34. M. M. Smulders, A. P. Schenning, E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 606–611.
35. M. H. van Houtem, R. Martín-Rapún, J. A. Vekemans, E. W. Meijer *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2258–2271.
36. M. A. Gillissen, M. M. Koenigs, J. J. Spiering, J. A. Vekemans, A. R. Palmans, I. K. Voets, E. W. Meijer *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 336–343.

Conclusion Générale

L'intérêt du motif tétrathiafulvalène pour la formation de matériaux organiques conducteurs s'est élargi dans un grand nombre de domaines et a donné lieu à d'intenses recherches sur ce motif. Les résultats de cette thèse s'inscrivent dans la recherche de nouveaux matériaux multifonctionnels à base de TTF.

La première partie de ce travail, qui porte sur les TTF-hélicènes, est la continuation d'un précédent travail de recherche effectué au sein de notre équipe. La combinaison de ces recherches a mené à l'obtention de TTF-hélicènes à base de [4]- et [6]-hélicènes comprenant ou non des substituants chiraux. La modulation des spectres d'absorption des [4]-hélicènes en fonction de l'état d'oxydation du TTF est encourageante pour la formation d'un commutateur redox. De plus, un premier sel à base du donneur **1** a été obtenu et bien que son arrangement au sein du cristal n'en fasse pas un bon conducteur il montre que des sels peuvent être formés avec ces donneurs ce qui est un premier pas en direction de l'obtention de matériaux conducteurs chiraux. Enfin, de nouvelles molécules de types bisTTF-hélicènes ont été envisagées et la plus grosse partie de leur synthèse a été effectuée avec succès. Ces molécules pourraient combiner les propriétés des TTF-[6]-hélicènes avec en plus une interaction entre les deux TTF. La suite de cette étude sur les TTF-hélicènes consistera donc à terminer la synthèse des bisTTF-hélicènes ainsi qu'à faire de nouveaux sels conducteurs avec ces différentes molécules.

L'étude théorique de la réaction de photocyclisation a été lancée pour expliquer l'impossibilité de synthétiser l'hélicène **7'** et donc d'incorporer le TTF dans l'hélicène. Cette étude a montré la grande régiosélectivité de la réaction envers la formation des hélicènes contre celle des benzanthracènes. Elle a aussi mis en évidence que les deux hélicènes **7** et **7'** devraient pouvoir être obtenus et n'a pas permis d'expliquer la perte du brome de **7'**. Cette étude a aussi montré que toutes les molécules étudiées présentaient un comportement similaire.

La deuxième partie de ce travail, qui porte sur les molécules discotiques de symétrie 3, est aussi la continuation d'un précédent travail de recherche au sein de notre groupe. Ce travail s'inscrit lui aussi dans la recherche de nouveaux matériaux multifonctionnels. Là encore, on se propose d'associer les propriétés électroniques du TTF avec des propriétés de chiralité hélicoïdale qui passe ici par la formation d'agrégats hélicoïdaux. Cette plateforme discotique de symétrie 3 a été introduite par Meijer et est constituée d'un cœur aromatique BTA sur lequel sont fixés trois bras à base de DABP.

La conservation du cœur BTA-DABP de Meijer en ajoutant des TTF chiraux sur les bras a permis la formation et l'observation de fibres hélicoïdales par microscopie ainsi que l'obtention d'un signal CD intense. De plus, la modification du cœur en triazine-DABP a aussi donné un fort signal CD. En fixant les substituants chiraux directement sur le cœur BTA-DABP ou triazine-DABP sans passer par un TTF, nous avons pu envisager l'obtention de cristaux de ces molécules de symétrie 3 pour étudier la configuration adoptée par le cœur. D'autres modifications de ces molécules ont été envisagées et sont en cours d'étude comme la fixation des TTF directement sur le cœur central BTA ou encore la dissymétrisation de la molécule avec un bras différent des deux autres.

L'étude des molécules présentées dans ce manuscrit n'est donc qu'un début. En plus de s'intéresser au mécanisme de formation des agrégats de nouvelles molécules peuvent être synthétisées pour compléter cette étude.

Pour terminer, nous avons envisagé de combiner les deux sujets de ce travail au sein d'une même molécule en synthétisant une molécule discotique de symétrie 3 avec des hélicènes au bout de chaque bras. La synthèse a été entamée pour deux molécules différentes, avec ou sans TTF. Elle permettrait de combiner l'hélicité des hélicènes qui pourraient imposer le sens de rotation des assemblages avec la conductivité des TTF au sein d'une plateforme capable de former des agrégats.

Annexes

Annexe A :

Partie Expérimentale

Généralités

Experimental conditions

Dry solvents such as DCM, THF or ether were obtained from a solvent purification system (LC Technology Solutions Incorporated).

Analyses

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance AC300 spectrometer operating at 300.34 MHz for ^1H , 75.52 MHz for ^{13}C and 121.60 MHz for ^{31}P or on a Bruker Avance DRX 500 spectrometer operating at 500.04 MHz for ^1H , 125.74 MHz for ^{13}C and 202.46 MHz for ^{31}P . Chemical shifts are expressed in parts per million (ppm) downfield from external TMS. The following abbreviations are used: s, singlet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplet; m, multiplet; dd, double doublet; dt, doublet triplet; br, broad.

Mass spectra were obtained either by the MALDI-TOF technique using a Bruker Biflex-IIIITM apparatus equipped with a 337 nm N₂ laser, by electron impact methods using a Thermo Electron Corporation TRACE-DSQ apparatus or by the electrospray technique on a Bruker Esquire 3000 Plus apparatus.

Elemental analyses were recorded using Flash 2000 Fisher Scientific Thermo Electron analyser.

IR spectra were performed on a Bruker FT-IR Vertex 70 spectrometer equipped with a Platinum diamond ATR accessory.

UV-vis spectra were recorded in solution using either a Lambda 19 or a Lambda 250 PERKIN ELMER spectrometer.

CD measurements have been performed with a JASCO Corp. J-715 or J-810 apparatus.

Optical rotation measurements were performed on a JASCO Corp. P-2000 polarimeter.

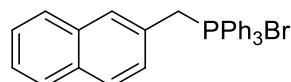
Cyclic voltammetry measurements were performed using a three-electrode cell equipped with a platinum millielectrode of 0.126 cm² area, a silver wire pseudo-reference and a platinum wire counter-electrode. The potential values were then readjusted with respect to the saturated calomel electrode (SCE), using the ferrocene as internal reference. The electrolytic media involved a 0.1 mol.L⁻¹ solution of (*n*-Bu₄N)PF₆ in CH₂Cl₂. All experiments have been performed at room temperature, usually at 0.1 V.s⁻¹. Experiments have been carried out with an EGG PAR 273A potentiostat with positive feedback compensation.

Microscopy: Optical images have been collected with a polarizing optical microscope Olympus BX51TRF. Scanning Electron Microscopy (SEM) images were acquired by scanning electron microscope HITASHI S-3000N on a Hitachi S-570 system operating at 20 kV.

Chapitre 2 : Hélicène

TTF-H4

2-methylnaphtylphosphonium bromide 4

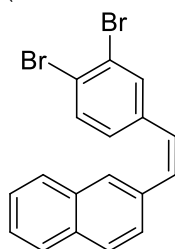


Trimethylphosphine (17.8 g, 1 eq) was dissolved in 340 mL of xylene and 2-(bromomethyl)naphthalene **3** (15 g, 1 eq) was added. After stirring at reflux for 3 h, the white precipitate was filtrated, washed with cold diethyl ether and dried to give 29.8 g of white solid (91 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.70-7.81 (m, 10H), 7.55-7.64 (m, 9H), 7.41 (qd, 2H), 7.18 (td, 1H), 5.60 (d, 2H, $^3J = 14.4$ Hz), 5.63 (s, 1H), 5.58 (s, 1H).

MP: 251-252 °C

2-(3,4-dibromostyryl)naphthalene 6 (StilbeneH4Br₂)



In a flask under argon atmosphere the phosphonium salt **4** (4.0 g, 1 eq) was dissolved in 80 mL of distilled THF and cooled at -78 °C. Then, n-BuLi (3.3 mL, 1.05 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at -78 °C the solution was left to warm at RT until the mixture became red. Then, it was cooled at -78 °C and the 3,4-dibromobenzaldehyde **5** (2.2 g, 1 eq) was added. After 15 minutes at -78 °C, it was left to warm at RT for 3 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether) leading to 3.15 g of white solid (cis/trans mixture) (98 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **cis**: 7.73-7.82 (m, 3H), 7.69 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.57 (sd, 1H, $^4J = 1.8$ Hz), 7.44-7.50 (m, 2H), 7.41 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.31 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 7.06 (dd, 1H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz), 6.84 (d, 1H, $^3J = 12.2$ Hz), 6.53 (d, 1H, $^3J = 12.2$ Hz); **trans**: 7.82-7.87 (m, 6H), 7.72 (dd, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.61 (d, 1H, $^3J = 8.2$ Hz), 7.47-7.51 (m, 2H), 7.36 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz), 7.28 (d, 1H, $^3J = 16.3$ Hz), 7.11 (d, 1H, $^3J = 16.3$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **cis**: 138.1, 134.0, 133.9, 133.5, 133.3, 132.8, 132.2, 129.0, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 126.5, 126.3, 124.7, 123.2; **trans**: 138.0, 134.0,

133.8, 133.4, 133.3, 132.7, 132.1, 128.9, 128.2, 128.0, 127.80, 127.75, 127.7, 126.4, 126.2, 124.6, 123.1

MS (EI) m/z = 385.8 (M^+), 305.9 ($[M-Br]^+$), 228.0 ($[M-2Br]^+$); calc: 385.93

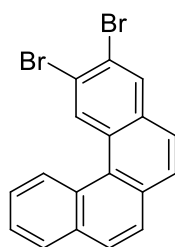
Elemental analysis of $C_{18}H_{12}Br_2$:

Calculated: C 55.71, H 3.12, Br 41.17

Measured: C 55.79, H 3.09

MP: **trans**: 164-165 °C

2,3-dibromo-[4]-helicene 7 (H_4Br_2)



Stilbene- H_4Br_2 **6** (0.7 g, 1 eq) and iodine (0.46 g, 1 eq) were dissolved in 750 mL of toluene. The solution was degazed and propylene oxide (6.3 mL, 50 eq) was added. The mixture was irradiated for 4 h. The procedure was repeated several times (4.1 g of stilbene in total). Afterwards, the united crudes were concentrated and purified by chromatography (petroleum ether) to give yellow oil (3.0 g, 74 %). The desired product is mixed with another one (3-bromo-[4]-helicene **42**) (2:1).

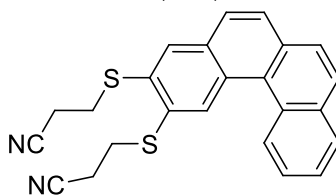
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 9.38 (s, 1H), 9.28 (s, 0.5H), 9.05 (d, 0.5H, 3J = 8.5 Hz), 8.96 (d, 1H, 3J = 8.5 Hz), 8.26 (s, 1H), 8.04 (d, 1.5H, 3J = 7.9 Hz), 7.64-7.95 (m, 10.5H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 133.6, 133.5, 133.3, 132.5, 132.4, 131.9, 131.5, 131.4, 131.3, 130.12, 130.08, 129.99, 129.8, 129.0, 128.8, 128.7, 128.42, 128.39, 128.31, 128.1, 127.31, 127.30, 127.1, 127.0, 126.9, 126.7, 126.62, 126.55, 126.34, 126.27, 126.1, 126.0, 125.9, 125.8, 122.4, 121.7, 120.6

MS (MALDI-TOF) m/z = 383.9 (M^+); calc: 383.91

MS (MALDI-TOF) m/z = 306.0 (M^+); calc: 306.00 (3-bromo-[4]-helicene)

2,3-(bis(thiopropionitrile))-[4]-helicene 8 ($H_4(SCH_2CH_2CN)_2$)



3-(tributylstanylthio)propanenitrile (1.84 g, 2.4 eq), synthesized from a known procedure with a 51 % overall yield¹, was mixed with H₄Br₂ **7** (1.84 g, 1 eq) and Pd(PPh₃)₄ (0.5 g, 0.1 eq) in 110 mL of degazed toluene. The mixture was heated at 110 °C for 2 days. Then, the crude was evaporated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM, then DCM) to give 1.53 g of pale yellow solid (81 %).

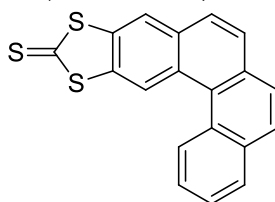
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.22 (s, 1H), 8.99 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 8.07 (dd, 1H, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 7.98 (s, 1H), 7.96 (d, 1H, ³J = 8.7 Hz), 7.83-7.92 (m, 3H), 7.79 (m, 1H), 7.70 (m, 1H), 3.38 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz), 3.32 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.79 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.71 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 133.7, 133.4, 133.2, 132.4, 131.8, 131.5, 130.1, 129.8, 129.5, 128.9, 128.6, 128.4, 127.1, 126.9, 126.7, 126.5, 126.4, 126.1, 117.9, 117.8, 29.9, 29.2, 18.1, 17.9

MS (EI⁺) m/z = 397.9 (M⁺), 345.0 ([M-CH₂CH₂CN]⁺), 312.9 ([M-SCH₂CH₂CN]⁺), 257.9 ([M-CH₂CH₂CN-SCH₂CH₂CN]⁺), 226.0 ([M-2SCH₂CH₂CN]⁺); calc: 398.09

MP: 156-157 °C

2,4-dithiole-3-thione-[4]-helicene **9** (H₄-Thione)



The protected dithiol H₄(SCH₂CH₂CN)₂ **8** (0.66 g, 1 eq) was dissolved under argon atmosphere in 30 mL of distilled THF. Then, CsOH (0.55 g, 2.2 eq) in 5 mL of degazed methanol was added and the solution stirred at RT for 1 h 30. Afterwards, thiophosgene (0.3 mL, 1 eq) was added and the mixture stirred at RT for 2 h. Finally, the crude was evaporated and purified by chromatography (gradient petroleum ether/ DCM) to give 0.27 g of yellow solid (49 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.21 (s, 1H), 8.97 (d, 1H, ³J = 8.8 Hz), 7.69-8.12 (m, 8H).

MS (MALDI-TOF⁻) m/z = 334.7 (M⁻); calc: 333.99

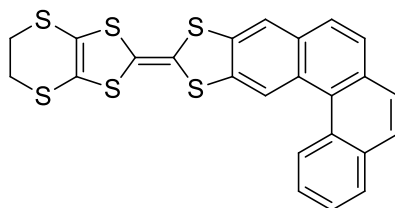
MP: 204-205 °C

¹ a) R. E. Gerber, C. Hasbun, L. G. Dubenko, M. F. King, D. E. Bierer *Org. Synth.* **2004**, Coll. 10, 234-239.

b) R. E. Gerber, C. Hasbun, L. G. Dubenko, M. F. King, D. E. Bierer *Org. Synth.* **2000**, Coll. 77, 186-191.

c) D. Demeter, P. Blanchard, I. Grosu, J. Roncali *Electrochem. Commun.* **2011**, 9, 1587-1591.

EDT-TTF-H4 1



The H4-Thione **9** (0.51 g, 1 eq) and the 4,5-ethylenedithio-1,3-dithiole-2-one **10** (0.78 g, 2.5 eq) were mixed in 5 mL of trimethylphosphite and refluxed overnight. Then, the trimethylphosphite was evaporated via azeotrope codistillation with toluene. Several purifications by chromatography (Cyclohexane/CS₂ 2:1) give the desired orange solid.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃ + CS₂) δ (ppm): 8.96 (m, 2H), 8.01 (m, 1H), 7.61-7.91 (m, 7H), 3.37 (m, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃ + CS₂) δ (ppm): 135.7, 133.7, 132.2, 131.2, 130.1, 128.9, 128.8, 127.8, 127.41, 127.36, 126.8, 126.61, 126.58, 126.48, 126.2, 120.6, 119.9, 30.4

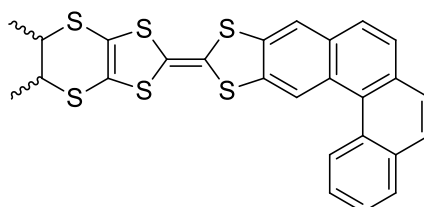
MS (MALDI-TOF) m/z = 494.0 (M⁻); calc: 493.94

Elemental analysis of C₂₄H₁₄S₆:

Calculated: C 58.26, H 2.85, S 38.89

Measured: C 57.77, H 2.80, S 38.52

DM-EDT-TTF-H4 2



The H4-Thione **9** (0.11 g, 1 eq) and the 4,5-dimethylethylenedithio-1,3-dithiole-2-one **11** (0.2 g, 2.5 eq), synthesized from a known procedure², were mixed in 5 mL of trimethylphosphite and refluxed 5 h. Then, the trimethylphosphite was evaporated via azeotrope codistillation with toluene. Several purifications by chromatography (Cyclohexane/CS₂ 2:1) give the desired orange solid.

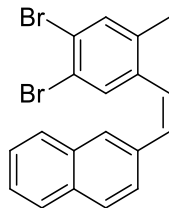
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.97 (s, 1H), 8.95 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 8.02 (d, 1H), 7.89 (d, 1H, ³J = 8.7 Hz), 7.86 (s, 1H), 7.79 (d, 1H, ³J = 8.7 Hz), 7.76 (m, 2H), 7.71 (t, 1H), 7.64 (t, 1H), 3.24 (m, 2H), 1.47 (d, 6H, ³J = 6.4 Hz).

MS (MALDI-TOF) m/z 522.0 (M⁺); calc: 521.97

² J. D. Wallis, A. Karrer, J. D. Dunitz *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 69-70.

TTF-pseudoH5

2-(4,5-dibromo-2-methylstyryl)naphthalene **16**



In a flask under argon atmosphere the phosphonium salt **4** (0.7 g, 1 eq) was dissolved in 15 mL of distilled THF and cooled at -78 °C. Then, n-BuLi (0.6 mL, 1.05 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at -78 °C the solution was left to warm at RT until the mixture became red. Then, it was cooled at -78 °C and the 4,5-dibromo-2-methylbenzaldehyde **15** (0.4 g, 1 eq), synthesized from a known procedure³, was added. After 15 minutes at -78 °C, it was left to warm at RT for 3 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether) leading to 0.56 g of white solid (cis/trans mixture) (90 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **cis/trans mixture 3:1** : 7.82-7.88 (m, 1.8H), 7.71-7.78 (m, 2.4H), 7.64 (s, 1H, cis), 7.62 (d, 1H, cis), 7.42-7.52 (m, 4.9H), 7.28 (d, 0.3H, J_{trans} = 16.2 Hz), 7.16 (d, 0.3H, J_{trans} = 16.2 Hz), 7.15 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, cis), 6.84 (d, 1H, J_{cis} = 12.2 Hz), 6.54 (d, 1H, J_{cis} = 12.2 Hz), 2.40 (s, 1H, CH₃trans), 2.20 (s, 3H, CH₃cis).

MS (MALDI-TOF) m/z = 400.1 (M⁺); calc: 399.95

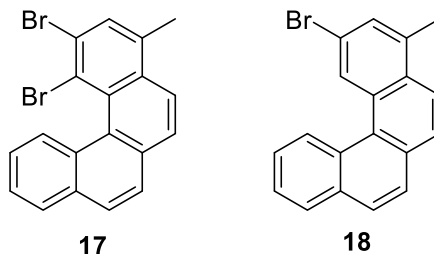
MP: 99-100 °C

Elemental analysis of C₁₉H₁₄Br₂:

Calculated: C 56.75, H 3.51, Br 39.74

Measured: C 56.96, H 3.39

2-bromo-4-methyl-[4]-helicene **18**



Stilbene **16** (0.71 g, 1 eq) and iodine (0.45 g, 1 eq) were dissolved in 750 mL of toluene. The solution was degazed and propylene oxide (6.2 mL, 50 eq) was added. The

³ M. Kimura, T. Hamakawa, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4775-4779.

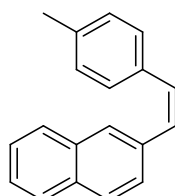
mixture was irradiated for 4 h. Afterwards, the crude was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether). The desired product **17** was not obtained, instead the 2-bromo-4-methyl-[4]-helicene **18** was identified.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.16 (s, 1H), 9.04 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.07 (dd, 1H, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 0.6$ Hz), 8.07 (dd, 1H, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.94 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.88 (d, 1H, $^3J = 8.8$ Hz), 7.84 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.76 (td, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.68 (td, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.63 (br s, 1H), 2.3 (s, 3H).

MS (MALDI-TOF) $m/z = 320.1$ (M^+), calc: 320.02

TTF-H6

2-(4-methylstyryl)naphthalene 19 (StilbeneH4Me)



In a flask under argon atmosphere the phosphonium salt **4** (20 g, 1 eq) was dissolved in 250 mL of distilled THF and cooled at -78°C . Then, $n\text{-BuLi}$ (27 mL, 1.05 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at -78°C the solution was left to warm at RT until the mixture became red. Then, it was cooled at -78°C and the $p\text{-tolualdehyde}$ (4.9 mL, 1 eq) was added. After 15 minutes at -78°C , it was left to warm at RT for 3 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether) leading to 10.0 g of white solid (cis/trans mixture) (99 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **cis**: 7.72-7.80 (m, 3H), 7.66 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.41-7.47 (m, 2H), 7.38 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.18 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 7.03 (d, 2H, $^3J = 8.0$ Hz), 6.73 (d, 1H, $^3J = 12.3$ Hz), 6.65 (d, 1H, $^3J = 12.3$ Hz), 2.32 (s, 3H); **trans**: 7.80-7.85 (m, 4H), 7.75 (dd, 1H, $^3J = 8.6$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.47 (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 7.42-7.50 (m, 2H), 7.23 (s, 2H), 7.20 (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 2.39 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **trans**: 137.6, 135.0, 134.6, 133.7, 132.9, 129.4, 129.0, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 126.5, 126.4, 126.3, 125.8, 123.5, 21.3; **cis**: 137.0, 135.1, 134.2, 133.5, 132.5, 130.6, 129.4, 128.90, 128.87, 127.91, 127.85, 127.7, 127.6, 127.4, 127.0, 126.5, 125.9, 125.8, 21.2

MS (EI) $m/z = 244.0$ (M^+), 229.0 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$); calc: 244.13

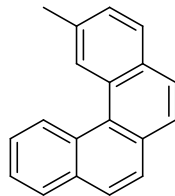
Elemental analysis of $\text{C}_{19}\text{H}_{16}$:

Calculated: C 93.40, H 6.60

Measured: C 92.94, H 6.62

Reference: D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *10*, 3492-3497.

2-methyl-[4]-helicene 20 (H₄Me)



StilbeneH₄Me **19** (0.7 g, 1 eq) and iodine (0.73 g, 1 eq) were dissolved in 750 mL of toluene. The solution was degazed and propylene oxide (10 mL, 50 eq) was added. The mixture was irradiated for 4 h. The procedure was repeated several times (3.63 g of stilbene in total). Afterwards, the united crudes were concentrated and purified by chromatography (petroleum ether) to give 2.89 g of white solid (80 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.16 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.95 (s, 1H), 8.03 (dd, 1H, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.94 (d, 1H, ³J = 8.1 Hz), 7.89 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 7.88 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.83 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 7.78 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 7.71 (td, 1H, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz), 7.63 (td, 1H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 7.48 (dd, 1H, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 1.3 Hz), 2.67 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 135.9, 133.4, 131.6, 131.1, 130.5, 130.4, 128.5, 218.4, 127.8, 127.6, 127.4, 127.3, 127.2, 126.94, 126.89, 126.0, 125.9, 125.7, 22.3

MS (MALDI-TOF) m/z = 242.3 ([M]⁺); calc: 242.11

MP: 80-81 °C

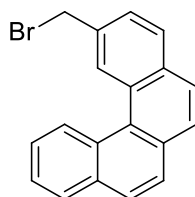
Elemental analysis of C₁₉H₁₄:

Calculated: C 94.18, H 5.82

Measured: C 94.12, H 5.80

Reference: D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *10*, 3492-3497.

2-(bromomethyl)-[4]-helicene 21 (H₄CH₂Br)



H4Me **20** (2.16 g, 1 eq) was dissolved in 40 mL of CCl₄ and N-bromosuccinimide (1.6 g, 1 eq) was added. Then, the mixture was protected from light and benzoyl peroxide (catalytic amount) was added. The mixture was refluxed and followed by TLC. After evaporation of the solvent, the crude was purified by chromatography (petroleum ether/DCM 9:1) to give 2 g of white solid (70 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.15 (s, 1H), 9.08 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 8.04 (t, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.82-7.94 (m, 4H), 7.74 (m, 1H), 7.66 (m, 2H), 4.82 (s, 2H).

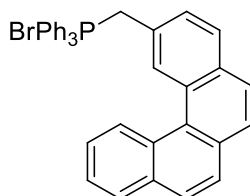
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 135.5, 133.5, 133.2, 131.3, 130.2, 130.1, 129.3, 128.6, 128.3, 127.8, 127.7, 127.6, 127.2, 127.1, 126.8, 126.6, 126.4, 126.0, 34.7

MS (MALDI-TOF) m/z = 320.2 ([M]⁺), 241.3 ([M-Br]⁺); calc: 320.02

MP: 92-93 °C

Reference: D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 10, 3492-3497.

2-(methylphosphonium bromide)-[4]-helicene **22**



Trimethylphosphine (1.63 g, 1 eq) was dissolved in 50 mL of xylene and H4CH₂Br **21** (2 g, 1 eq) was added. After stirring at reflux for 3 h, the white precipitate was filtrated, washed with cold diethyl ether and dried to give 2 g of white solid (55 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.54 (s, 1H), 8.30 (d, 1H, ³J = 8.1 Hz), 7.90 (d, 1H, ³J = 7.3 Hz), 7.61-7.82 (m, 15H), 7.46-7.58 (m, 8H), 5.65 (d, 2H, ²J = 14.5 Hz).

³¹P NMR (121.5 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 23.12

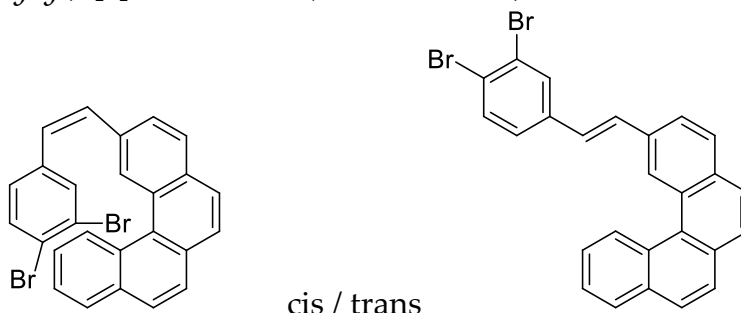
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 134.84, 134.80, 134.4, 134.3, 133.2, 132.70, 132.66, 131.1, 130.3, 130.24, 130.18, 130.0, 129.9, 129.8, 129.7, 129.11, 129.07, 128.6, 128.5, 128.3, 127.7, 127.6, 127.5, 127.0, 126.9, 126.6, 126.5, 125.8, 125.1, 124.9, 118.4, 117.3

MS (EI) m/z = 502.9 ([M-Br]⁺); calc: 582.11

MP: 316-318 °C

Reference: D. A. Lightner, D. T. Hefelfinger, T. W. Powers, G. W. Frank, K. N. Trueblood *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *10*, 3492-3497.

2-(3,4-dibromostyryl)-[4]-helicene **23 (StilbeneH6Br₂)**



In a flask under argon atmosphere the phosphonium **22** (1.57 g, 1 eq) was dissolved in 90 mL of distilled THF and cooled at -78 °C. Then, n-BuLi (1.7 mL, 1.05 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at -78 °C the solution was left to warm at RT until the mixture became red. Then, it was cooled at -78 °C and the 3,4-dibromobenzaldehyde **5** (0.71 g, 1 eq) was added. After 15 minutes at -78 °C, it was left to warm at RT for 3 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM 9:1) leading to 1.2 g of white solid (cis/trans mixture) (92 %).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **trans** : 9.14 (s, 1H), 9.13 (d, 1H, ³J = 7.6 Hz), 8.05 (dd, 1H, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz), 8.01 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.93 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.89 (d, 1H, ³J = 8.7 Hz), 7.83-7.86 (m, 4H), 7.76 (td, 1H, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 1.6 Hz), 7.67 (t, 1H, ³J = 8.0 Hz), 7.62 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.38 (dd, 1H, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz), 7.39 (d, 1H, J_{trans} = 16.3 Hz), 7.16 (d, 1H, J_{trans} = 16.3 Hz). **cis** : 8.94 (s, 1H), 8.47 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 7.99 (d, 1H, ³J = 8.1 Hz), 7.93 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.88 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 7.86 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.81 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 7.80 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 7.73 (sd, 1H, ⁴J = 1.7 Hz), 7.62 (td, 1H), 7.51 (dd, 1H, ³J = 8.3 Hz, ³J = 1.3 Hz), 7.49 (d, 1H, ³J = 8.3 Hz), 7.41 (td, 1H, ³J = 8.5 Hz, ³J = 1.3 Hz), 7.19 (dd, 1H, ³J = 8.3 Hz, ³J = 1.7 Hz), 6.93 (d, 1H, J_{cis} = 12.0 Hz), 6.60 (d, 1H, J_{cis} = 12.0 Hz).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **trans** : 136.2, 134.3, 133.7, 133.5, 133.3, 131.4, 131.3, 131.2, 130.6, 130.2, 129.1, 128.7, 127.70, 127.66, 127.33, 127.25, 127.1, 126.8, 126.43, 126.35, 126.0, 125.2, 123.3, 123.0 ; **cis** : 138.3, 134.2, 134.1, 133.6, 133.4, 132.8, 132.7, 131.2, 130.3, 130.0, 129.4, 128.7, 128.5, 128.3, 127.9, 127.6, 127.3, 127.2, 127.1, 126.7, 126.4, 126.1, 126.0, 124.9, 123.1

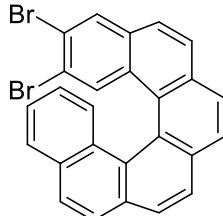
MS (EI) m/z = 485.9 (M⁺); calc: 485.96

Elemental analysis of C₂₆H₁₄Br₂:

Calculated: C 64.23, H 2.90, Br 32.87

Measured: C 64.02, H 2.92

2,3-dibromo-[6]-helicene 24 (H6Br₂)



StillbeneH6Br₂ **23** (0.5 g, 1 eq) and iodine (catalytic) were dissolved in 750 mL of toluene. The mixture was irradiated overnight. Afterwards, the crude was concentrated and purified by chromatography (pentane) to give 0.3 g of white solid (62 %).

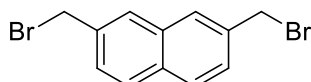
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.96-8.11 (m, 8H), 7.92 (m, 2H), 7.81 (d, 1H, ³J = 8.6 Hz), 7.56 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 7.38 (t, 1H, ³J = 7.5 Hz), 6.82 (t, 1H, ³J = 7.8 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 133.3, 132.8, 132.3, 131.7, 131.6, 131.5, 129.7, 129.3, 128.3, 128.0, 127.95, 127.9, 127.8, 127.3, 127.1, 127.0, 126.6, 126.2, 125.0, 123.7, 121.2, 120.9

MS (EI) m/z = 484.0 (M⁺); calc: 483.95

BisTTF-Helicene

2,7-bis(bromomethyl)naphthalene 30



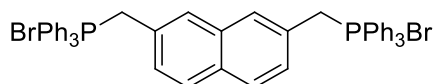
2,7-dimethylnaphtalene **29** (1.0 g, 1 eq) was dissolved in 25 mL of CCl₄ and N-bromosuccinimide (2.23 g, 2 eq) was added. Then, in the dark, benzoyl peroxide (catalytic amount) was added. The mixture was refluxed and followed by TLC. After evaporation, the crude was purified by chromatography (petroleum ether) to give 1.29 g of white solid (65 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.83 (m, 4H), 7.53 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 4.67 (s, 4H).

¹³C (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 135.9, 133.0, 132.7, 128.6, 127.9, 127.5, 33.7

MS (EI) m/z = 312.3 (M⁺), 233.3 ([M-Br]⁺), 154.4 ([M-2Br]⁺); calc: 311.91

2,7-naphthalyl-bis-methyltriphenylphosphonium bromide 31



Trimethylphosphine (2.15 g, 2 eq) was dissolved in 100 mL of xylene and 2,7-bis(bromomethyl)naphthalene **30** (1.29 g, 1 eq) was added. After stirring at reflux for 3 h, the white precipitate was filtrated, washed with cold diethyl ether and dried to give 2.32 g of white solid (67 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.60-7.85 (m, 30H), 7.50 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.22 (sd, 2H, $^4J = 1.5$ Hz), 7.16 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 5.54 (d, 4H, $J = 14.5$ Hz).

^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 23.0

MS (ESI $^+$) $m/z = 339.21$ (M^{2+})

MS (MALDI-TOF) $m/z = 677.3$ (M^+); calc: 678.26

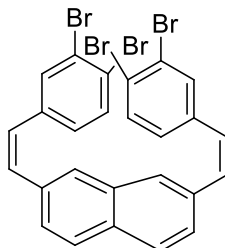
MP: 255 °C

Elemental analysis of $\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{P}_2$:

Calculated: C 68.75, H 4.81, Br 19.06, P 7.39

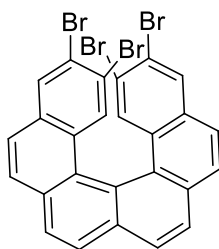
Measured: C 67.34, H 4.72

2,7-bis(3,4-dibromostyryl)naphthalene 32 (bisStilbeneH6Br $_4$)



In a flask under argon atmosphere the phosphonium **31** (2.52 g, 1 eq) was dissolved in 20 mL of distilled THF and cooled at -78 °C. Then, $n\text{-BuLi}$ (2.67 mL, 2.2 eq) was added giving an orange solution. After 5 minutes at -78 °C the solution was left to warm at RT for 30 minutes; the mixture became red. Then, it was cooled at -78 °C and 3,4-dibromobenzaldehyde **5** (1.58 g, 2 eq) dissolved in 5 mL of THF was added. After 15 minutes at -78 °C, it was left to warm at RT for 2 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (DCM) leading to 1.28 g of yellow solid (cis/trans mixture) (66 %).

2,3,14,15-tetrabromo-[6]-helicene 33 (H6Br $_4$)



BisStilbeneH6Br₄ **32** (1.28 g, 1 eq) and iodine (30 mg, catalytic) were dissolved in 3 L of toluene with 10 mL of THF. The solution was irradiated for 16 h. Afterwards, the crude was concentrated and purified by chromatography (heptane/DCM 4:1) to give 0.67 g of yellow solid (53 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.15 (s, 2H), 8.06 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 8.00 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.98 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 7.85 (s, 2H), 7.83 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz).

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 133.7, 132.4, 132.3, 132.2, 132.1, 129.3, 128.2, 128.1, 127.8, 126.7, 126.1, 123.6, 122.0, 121.4

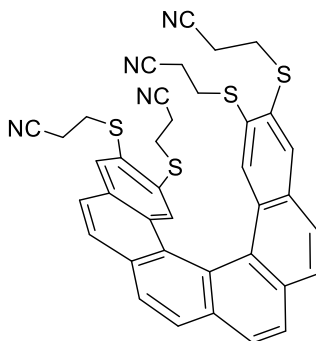
MS (MALDI-TOF) m/z = 639.8 (M⁺); calc: 639.77

Elemental analysis of C₂₆H₁₂Br₄:

Calculated: C 48.49, H 1.88, Br 49.63

Measured: C 48.41, H 1.75

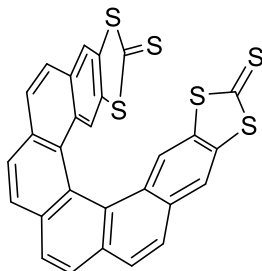
2,3,14,15-(tetra(thiopropionitrile))-[6]-helicene 34 (H6(SCH₂CH₂CN)₄)



3-(tributylstanylthio)propanenitrile (1.4 g, 6 eq), synthesized from a known procedure with a 51 % overall yield¹, was mixed with H6Br₄ **34** (0.4 g, 1 eq) and Pd(PPh₃)₄ (0.14 g, 0.2 eq) in 15 mL of degazed toluene. The mixture was heated at 110 °C for 5 days. Then, the crude was evaporated and purified by chromatography (DCM/AcOEt 9:1) to give 0.29 g of yellow solid (73 %).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.09 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 8.06 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 8.04 (d, 2H, ³J = 8.3 Hz), 7.94 (s, 2H), 7.93 (d, 2H, ³J = 8.5 Hz), 7.61 (s, 2H), 3.23 (t, 2H, ³J = 7.2 Hz), 3.22 (t, 2H, ³J = 7.0 Hz), 2.72 (t, 2H, ³J = 6.8 Hz), 2.70 (t, 2H, ³J = 7.1 Hz), 2.38 (dd, 2H, ³J = 7.1 Hz), 2.36 (d, 2H, ³J = 6.8 Hz), 2.24 (d, 2H, ³J = 7.0 Hz), 2.21 (dd, 2H, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 1.5 Hz).

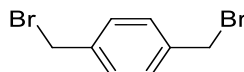
2,3,14,15-(bis(2,4-dithiole-3-thione))-[6]-helicene 35 (H6-bisThione)



The protected tetrathiol H6(SCH₂CH₂CN)₄ **34** (0.30 g, 1 eq) was dissolved under argon atmosphere in 15 mL of distilled THF. Then, Bu₄NOH in solution in methanol 1 M (2.0 mL, 4.5 eq) in 5 mL of degazed methanol was added and the solution stirred at RT for 1 h 30. Afterwards, thiophosgene (70 µL, 1 eq) was added and the mixture stirred at RT for 2 h. Finally, the crude was evaporated. The desired product wasn't obtained.

MS (MALDI-TOF) m/z = 540.3 (M⁺); calc: 539.93

1,4-bis(bromomethyl)-benzene 36



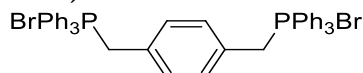
p-xylene (2.5 mL, 1 eq) was dissolved in 80 mL of chloroform. Then, in the dark, N-bromosuccinimide (7.2 g, 2 eq) and AIBN (catalytic amount) were added. The mixture was refluxed and followed by TLC. After evaporation, the crude was purified by chromatography (petroleum ether) to give 3.9 g of white powder (73 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.38 (s, 4H), 4.49 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 138.0, 129.5, 32.8

MS (EI⁺) m/z = 260.9 ([M-H]⁺), 182.9 ([M-Br]⁺), 104.0 ([M-2Br]⁺); calc: 261.90

1,4-bis(bromomethylphosphonium)-benzene 37



Trimethylphosphine (5.72 g, 2 eq) was dissolved in 150 mL of acetone and 1,4-bis(bromomethyl)-benzene **36** (2.88 g, 1 eq) was added. After stirring at reflux for 3 h, the white precipitate was filtrated, washed with cold diethyl ether and dried to give 6.9 g of white powder (80 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.62-7.75 (m, 30H), 6.92 (s, 4H), 5.38 (d, 4H, $J = 13.0$ Hz).

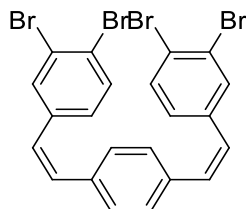
^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 23.20

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 135.1, 134.39, 134.32, 134.26, 131.9, 130.41, 130.34, 130.25, 130.17, 130.10, 127.76, 127.71, 119.0, 116.8

MS (ESI⁺) $m/z = 314.16$ ($[\text{M}-2\text{Br}]^{2+}$); calc: 628.24

MP: > 350 °C

1,4-bis(3,4-dibromostyryl)-benzene **38 (BisStilbeneH5Br₄)**



In a flask under argon atmosphere the phosphonium **37** (1.5 g, 1 eq) was dissolved in 40 mL of distilled THF and cooled at -78 °C. Then, *n*-BuLi (2.8 mL, 2.2 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at -78 °C the solution was left to warm at RT for 30 minutes; the mixture became red. Then, it was cooled at -78 °C and 3,4-dibromobenzaldehyde **5** (1.0 g, 2 eq) in 20 mL of dry THF was added. After 15 minutes at -78 °C, it was left to warm at RT for 4 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM) leading to yellow solid (cis/trans mixture).

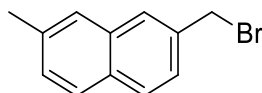
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **trans/trans** 7.78 (sd, 2H, $^4J = 2.1$ Hz), 7.60 (d, 2H, $^3J = 8.4$ Hz), 7.51 (s, 4H), 7.31 (dd, 2H, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz), 7.11 (d, 2H, $J_{\text{trans}} = 16.2$ Hz), 7.00 (d, 2H, $J_{\text{trans}} = 16.2$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **trans/trans** 138.1, 136.4, 133.8, 131.3, 130.0, 127.1, 126.3, 126.2, 125.2, 123.4

MS (EI) $m/z = 594.02$ (M^+); calc: 593.78

Hélicène pour étude théorique

2-(bromomethyl)-7-methylnaphthalene



2,7-dimethylnaphtalene **29** (0.5 g, 1 eq) was dissolved in 25 mL of CHCl_3 and N-bromosuccinimide (0.57 g, 1 eq) was added. Then, in the dark, AIBN (catalytic amount) was added. The mixture was refluxed and followed by TLC. After evaporation, the crude was purified by chromatography (petroleum ether) to give 0.45 g of white solid (65 %) along with 0.33 g of bis compound **30** (33 %).

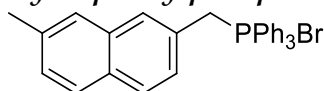
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.79 (d, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.75 (s, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.44 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 7.33 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz), 4.67 (s, 2H), 2.52 (s, 3H).

^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 136.2, 135.1, 133.4, 131.3, 128.9, 128.5, 127.5, 127.3, 126.9, 125.9, 34.3, 21.7

MS (EI) $m/z = 234.4$ (M^+), 155.4 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$) calc: 234.00

MP: 105-106 °C

2-(7-methyl-naphtalyl)-bis-methyltriphenylphosphonium bromide



Trimethylphosphine (0.3 g, 1 eq) was dissolved in 10 mL of xylene and 2-(bromomethyl)-7-methylnaphtalene (0.21 g, 1 eq) was added. After stirring at reflux for 3 h, the white precipitate was filtrated, washed with cold diethyl ether and dried to give 0.34 g of white powder (77 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.75-7.81 (m, 9H), 7.59-7.66 (m, 7H), 7.52 (d, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.28 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 5.54 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz), 2.44 (s, 3H).

^{31}P NMR (121.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 22.8

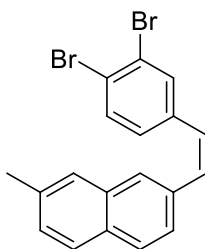
^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 136.20, 136.18, 124.94, 124.90, 124.5, 124.4, 133.25, 133.21, 130.98, 130.95, 130.7, 130.6, 130.2, 130.0, 128.90, 128.87, 128.15, 128.12, 127.76, 127.70, 127.34, 127.32, 126.85, 126.82, 124.4, 124.3, 118.5, 117.4, 21.6

MS (ESI⁺) $m/z = 416.85$ (M^+); calc: 417.18

MS (MALDI-TOF) $m/z = 417.2$ (M^+)

MP: 229-230 °C

8-methyl-2-(3,4-dibromostyryl)naphthalene **41**



In a flask under argon atmosphere the previous phosphonium salt (0.34 g, 1 eq) was dissolved in 10 mL of distilled THF and cooled at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Then, n-BuLi (0.3 mL, 1.05 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ the solution was left to warm at RT until the mixture became red. Then, it was cooled at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the 3,4-dibromo-benzaldehyde **5** (0.18 g, 1 eq) was added. After 15 minutes at $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, it was left to warm at RT for 3 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/dichloromethane 9:1) leading to 0.24 g of white solid (cis/trans mixture 2:1) (89 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **cis**: 7.68 (d, 1H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$), 7.64 (d, 1H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$), 7.63 (s, 1H), 7.57 (sd, 1H, $^4J = 1.7\text{ Hz}$), 7.52 (s, 1H), 7.40 (d, 1H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$), 7.31 (dd, 1H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.1\text{ Hz}$), 7.23 (dd, 1H, $^3J = 8.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.3\text{ Hz}$), 7.04 (dd, 1H, $^3J = 8.3\text{ Hz}$, $^4J = 1.7\text{ Hz}$), 6.83 (d, 1H, $J_{\text{cis}} = 12.2\text{ Hz}$), 6.51 (d, 1H, $J_{\text{cis}} = 12.2\text{ Hz}$), 2.51 (s, 3H); **trans**: 7.82 (sd, 1H, $^4J = 2.1\text{ Hz}$), 7.79 (d, 1H, $^3J = 8.3\text{ Hz}$), 7.78 (s, 1H), 7.72 (d, 1H, $^3J = 8.3\text{ Hz}$), 7.60-7.66 (m, 3H), 7.29-7.39 (m, 2H), 7.21 (d, 1H, $J_{\text{trans}} = 16.4\text{ Hz}$), 7.08 (d, 1H, $J_{\text{trans}} = 16.4\text{ Hz}$), 2.53 (s, 3H).

^{13}C (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **cis**: 138.2, 135.9, 134.0, 133.9, 133.6, 133.3, 132.3, 131.0, 129.0, 128.5, 127.58, 127.55, 127.53, 127.47, 127.0, 125.6, 124.6, 123.1, 21.7; **trans**: 138.4, 136.2, 134.0, 133.83, 133.75, 131.6, 131.3, 131.0, 128.6, 128.2, 127.5, 127.1, 126.7, 126.4, 126.1, 125.2, 123.2, 122.4, 21.7

MS (MALDI-TOF) $m/z = 400.1$ (M^+); calc: 399.95

MP: **cis**: $82\text{--}83\text{ }^{\circ}\text{C}$; **trans**: $158\text{--}159\text{ }^{\circ}\text{C}$

Elemental analysis of $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Br}_2$:

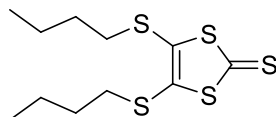
Calculated: C 56.75, H 3.51, Br 39.74

Measured: C 57.03, H 3.35

Chapitre 3 : Système C3

C3 avec TTF⁴

4,5-bis(butylthio)-1,3-dithiole-2-thione 50a

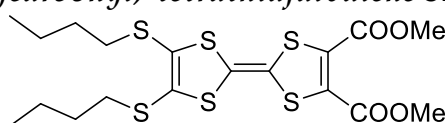


Under argon atmosphere the zincate $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NBu}_4)_2$ (6.55 g, 1 eq) was dissolved in 75 mL of dry acetonitrile and the butyl bromide **49a** (5 g, 4 eq) was added. It was refluxed overnight. Then, the mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM 9:1) leading to 5.44 g of red-orange oil (96 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.88 (t, 4H, $^3J = 7.3$ Hz), 1.66 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 0.94 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 211.5, 136.3, 36.4, 31.6, 21.6, 13.5

bis(butylthio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalene 51a



Under argon atmosphere the 4,5-dibutylthio-1,3-dithiole-2-thione **50a** (8.21 g, 1 eq) and the 4,5-dimethoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **48** (5.44 g, 2 eq) were dissolved in 30 mL of freshly distilled $\text{P}(\text{OMe})_3$ and stirred at 110 °C overnight. Then, the trimethylphosphite was evaporated via azeotrope codistillation with toluene (3 times). Purification by chromatography (petroleum ether/AcOEt 95:5) leads to 3.66 g of red oil (42 %).

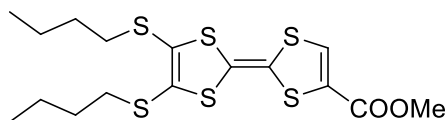
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.85 (s, 6H), 2.82 (t, 4H, $^3J = 7.3$ Hz), 1.61 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 0.93 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.0, 132.0, 128.0, 113.0, 53.4, 36.1, 31.7, 21.6, 13.6

MS (MALDI-TOF) $m/z = 496.0$ (M^+); calc: 496.00

bis(butylthio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene 52a

⁴ a) E. Gomar-Nadal, C. Rovira, D. B. Amabilino *Tetrahedron* **2006**, 62, 3370-3379. b) A. R. Palmans, J. A. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer *Chem. Eur. J.* **1997**, 3(2), 300-307.



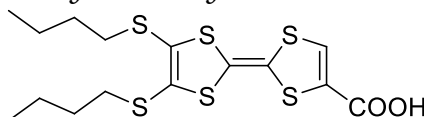
The corresponding diester **51a** (3.66 g, 1 eq) and the LiBr (11.3 g, 18 eq) were dissolved in 240 mL of DMF and stirred at 80 °C overnight. Then, the mixture was extracted with NaCl, AcOEt and washed with water. It was dried with magnesium sulfate and concentrated leading to 3.13 g of red-orange oil (97 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.36 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.82 (t, 4H, $^3J = 7.3$ Hz), 1.62 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 0.93 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 159.7, 131.9, 128.3, 128.1, 127.4, 110.0, 52.7, 36.0, 31.7, 21.6, 13.6

MS (MALDI-TOF) $m/z = 438.1$ (M^+); calc: 437.99

bis(butylthio)-tetrathiafulvalenyl-carboxylic acid 53a



A solution of LiOH (0.85 g, 5 eq) in 25 mL of water was degassed during 15 minutes. Then, the corresponding monoester **52a** (3.13 g, 1 eq) in 350 mL of 1,4-dioxane was added and the solution was stirred at room temperature overnight. The orange solution was then acidified by HCl 5 M and extracted by diethyl ether. The combined organic phases were dried on magnesium sulfate and concentrated to give 2.91 g of red solid (96 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 7.51 (br, 1H), 2.83 (t, 4H), 1.63 (m, 4H), 1.45 (m, 4H), 0.93 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): 207.3, 67.0, 30.9, 21.6, 13.6 (some signals)

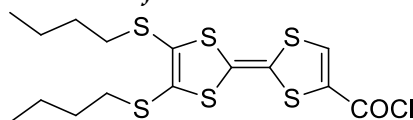
MS (MALDI-TOF) $m/z = 424.0$ (M^+); calc: 423.98

Elemental Analysis:

Calculated: C 42.42, H 4.75, S 45.30, O 7.53.

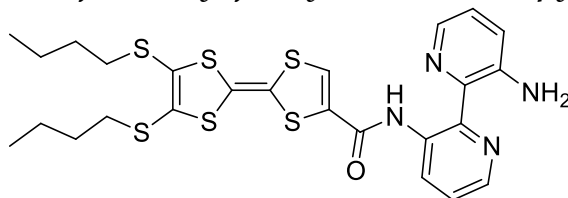
Measured: C 42.34, H 4.71, S 45.48.

bis(butylthio)-chloroformyl-tetrathiafulvalene 54a



The corresponding acid **53a** (2.9 g, 1 eq) was dissolved in 150 mL of freshly distilled THF under argon atmosphere and heated at 45 °C. Then oxalyl chloride (1.9 mL, 3 eq) was added together with pyridine (cat) in THF. The mixture was stirred at 45 °C for 3 h. Afterwards, the solvent was removed and the violet compound directly used into the next step.

3'-[bis(butylthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine **55a**



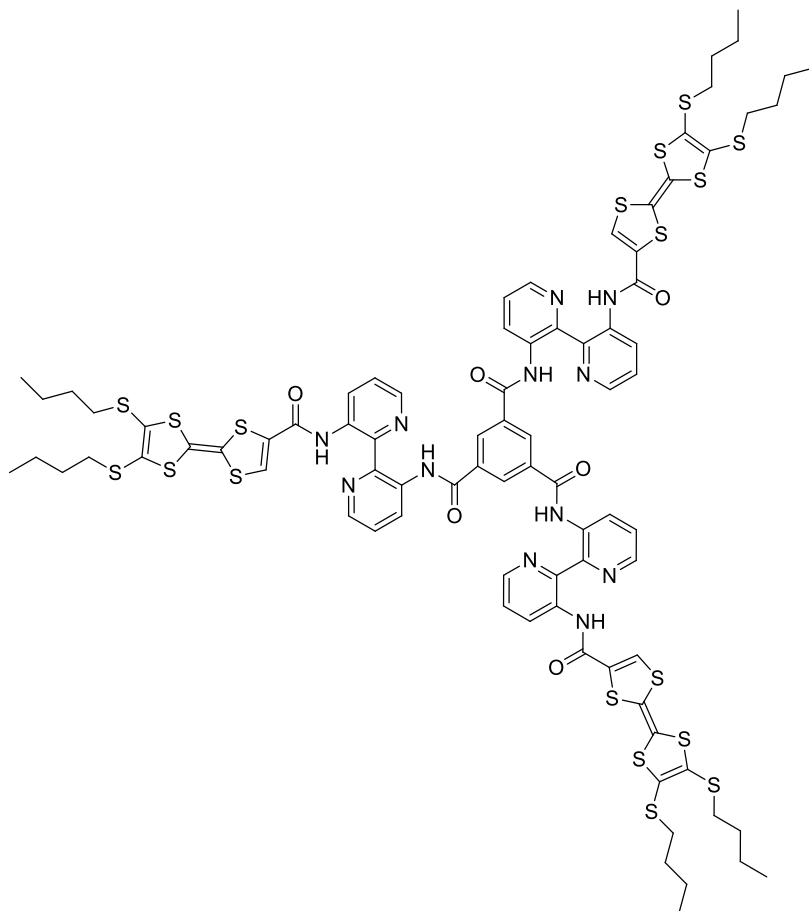
DABP (1.27 g, 1 eq) was dissolved in 45 mL of dry DCM and TEA (1.0 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. The corresponding acyl chloride **54a** (1 eq) was dissolved in 30 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM) gives 1.6 g of orange solid (40 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.87 (s, 1H), 9.07 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 8.34 (dd, 1H, $^3\text{J} = 4.6$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz), 8.11 (dd, 1H, $^3\text{J} = 4.0$ Hz, $^4\text{J} = 1.9$ Hz), 7.29 (m, 2H), 7.16 (m, 2H), 6.69 (br, 2H), 1.59-1.71 (m, 4H), 1.40-1.53 (m, 4H), 0.94 (t, 6H, $^3\text{J} = 7.2$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 157.8, 145.3, 143.2, 141.2, 138.0, 135.7, 124.8, 133.8, 128.4, 128.0, 126.5, 125.4, 124.3, 122.6, 112.2, 109.9, 36.12, 36.05, 31.81, 31.77, 21.7, 13.6

MS (MALDI-TOF) m/z = 592.0 (M^+); calc: 592.06

N,N',N''-tris{3[3'-[bis(butylthio)-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarboxamides 56a

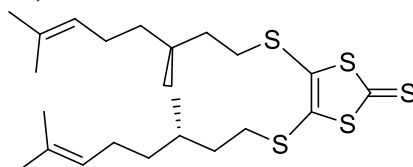


Butyl-TTF-DABP **55a** (303 mg, 3 eq) was dissolved in 25 mL of distilled DCM and TEA (20 μ L, 3 eq) was added. The solution was ice-cooling and 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride (41 mg, 1 eq) was slowly added. It was left to warm overnight. Then, the solution was washed by water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. The red solid obtained was washed with acetone to give 270 mg (90 %).

MS (MALDI-TOF) m/z = 1934.2 (Mmoyen); calc moyen: 1934.81

MP: 287-288 $^{\circ}$ C

4,5-bis(((R)-citronellyl)thio)-1,3-dithiole-2-thione 50c



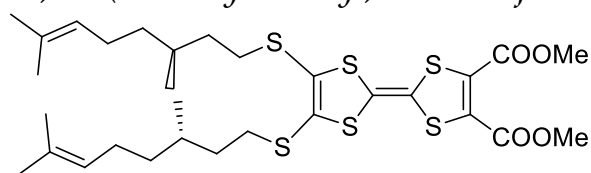
Under argon atmosphere the zincate $[Zn(dmit)_2](NBu_4)_2$ (4.1 g, 1 eq) was dissolved in 60 mL of dry acetonitrile and the (S)-citronellyl bromide **49c** (5 g, 4 eq) was added. It

was refluxed overnight. Then, the mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM 9:1) leading to 5.17 g of red-orange oil (97 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.08 (t, 2H, $^3J = 6.9$ Hz), 2.82-2.95 (m, 4H), 1.90-2.03 (m, 4H), 1.69 (s, 6H), 1.61 (s, 6H), 1.45-1.70 (m, 6H), 1.28-1.40 (m, 2H), 1.14-1.23 (m, 2H), 0.91 (d, 6H, $^3J = 6.2$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 221.4, 136.3, 131.6, 124.3, 36.7, 36.6, 34.7, 31.7, 25.7, 25.4, 19.1, 17.7

bis(((R)-citronellyl)thio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalene 51c

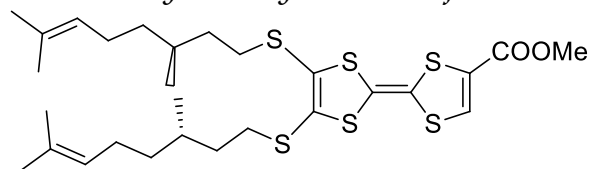


Under argon atmosphere the 4,5-(R,R)-dicitronellylthio-1,3-dithiole-2-thione **50c** (2.94 g, 1 eq) and the 4,5-dimethoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **48** (2.9 g, 2 eq) were dissolved in 30 mL of freshly distilled $\text{P}(\text{OMe})_3$ and stirred at 110 °C overnight. Then, the trimethylphosphite was evaporated via azeotrope codistillation with toluene (3 times). Purification by chromatography (petroleum ether/AcOEt 95:5) leads to 2.21 g of red oil (54 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.09 (t, 2H, $^3J = 7.1$ Hz), 3.85 (s, 6H), 2.85 (br, 4H), 1.91-2.04 (m, 4H), 1.43-1.72 (m, 6H), 1.69 (s, 6H), 1.61 (s, 6H), 1.30-1.40 (m, 2H), 1.11-1.22 (m, 2H), 0.91 (d, 6H, $^3J = 6.4$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.0, 132.0, 131.4, 127.9, 124.5, 53.4, 36.8, 36.7, 34.3, 31.7, 25.7, 25.4, 19.2, 17.7

bis(((R)-citronellyl)thio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene 52c

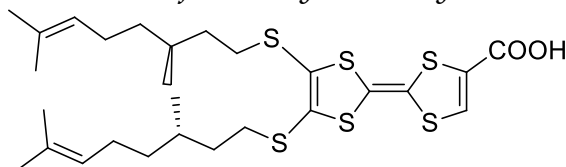


The corresponding diester **51c** (3.3 g, 1 eq) and the LiBr (7.9 g, 18 eq) were dissolved in 200 mL of DMF and stirred at 80 °C overnight. Then, the mixture was extracted with NaCl, AcOEt and washed with water. It was dried with magnesium sulfate and concentrated leading to 2.9 g of dark orange oil (97 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.35 (s, 1H), 5.09 (t, 2H, $^3J = 6.9$ Hz), 3.82 (s, 3H), 2.83 (m, 4H), 1.98 (m, 4H), 1.69 (s, 6H), 1.61 (s, 6H), 1.43-1.70 (m, 6H), 1.15-1.38 (m, 4H), 0.91 (d, 6H, $^3J = 6.2$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 131.4, 124.5, 52.8, 36.8, 36.6, 34.2, 31.7, 25.7, 25.4, 19.2, 17.7

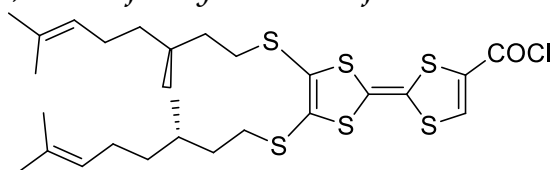
bis(((R)-citronellyl)thio)- tetrathiafulvalenyl-carboxylic acid 53c



A solution of LiOH (0.32 g, 5 eq) in 20 mL of water was degassed during 15 minutes. Then, the corresponding monoester **52c** (1.6 g, 1 eq) in 150 mL of 1,4-dioxane was added and the solution was stirred at room temperature overnight. The orange solution was then acidified by HCl 5 M and extracted by diethyl ether. The combined organic phases were dried on magnesium sulfate and concentrated to give 1.56 g of red solid (quantitative).

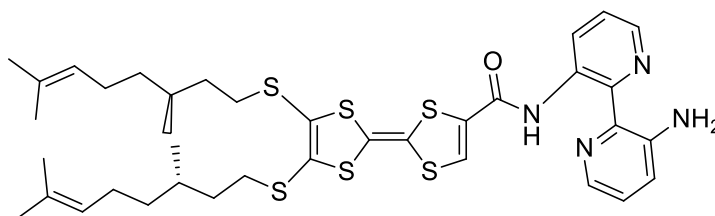
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6.93 (s, 1H), 5.09 (t, 2H, $^3J = 7.1$ Hz), 2.74-2.91 (m, 4H), 1.98 (m, 4H), 1.69 (s, 6H), 1.60 (s, 6H), 1.20-1.60 (m, 10H), 0.90 (d, 6H, $^3J = 6.0$ Hz).

bis(((R)-citronellyl)thio)-chloroformyl-tetrathiafulvalene 54c



The corresponding acid **53c** (2.9 g, 1 eq) was dissolved in 150 mL of freshly distilled THF under argon atmosphere and heated at 45 °C. Then oxalyl chloride (1.9 mL, 3 eq) was added together with pyridine (cat) in THF. The mixture was stirred at 45 °C for 3 h. Afterwards, the solvent was removed and the violet compound directly used into the next step.

3'-[bis(((R)-citronellyl)thio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine 55c



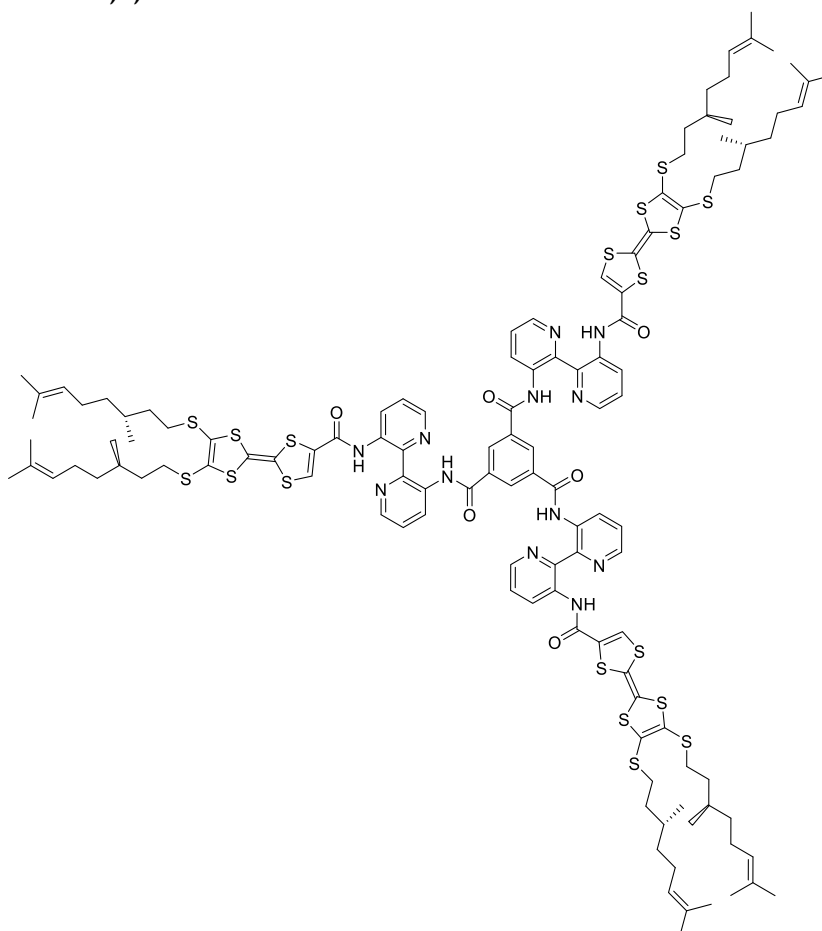
DABP (1.29 g, 1 eq) was dissolved in 45 mL of dry DCM and TEA (1.0 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. The corresponding acyl chloride **54c** (1 eq) was dissolved in 30 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM) gives 1.6 g of orange solid (40 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.87 (s, 1H), 9.07 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 8.34 (dd, 1H, $^3J = 4.6$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz), 8.11 (dd, 1H, $^3J = 4.0$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz), 7.29 (m, 1H), 7.13-7.20 (m, 2H), 6.69 (br, 2H), 5.09 (m, 2H), 2.86 (m, 4H), 1.99 (m, 4H), 1.69 (d, 6H), 1.61 (d, 6H), 1.30-1.50 (m, 6H), 1.10-1.26 (m, 4H), 0.92 (t, 6H, $^3J = 7.2$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 157.8, 145.3, 143.2, 141.2, 138.0, 135.7, 134.8, 133.8, 128.4, 128.0, 126.5, 125.4, 124.3, 122.6, 112.2, 109.9, 36.1, 31.8, 21.7, 13.6.

MS (MALDI-TOF) $m/z = 592.0$ (M^+); calc: 592.06

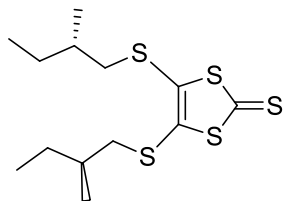
N,N',N''-tris[3[3'-[bis(((R)-citronellyl)thio)-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl]-benzene-1,3,5-tricarboxamides 56c



(*R*)-citronellyl-TTF-DABP **56c** (280 mg, 3 eq) was dissolved in 10 mL of distilled DCM and TEA (20 μL , 3 eq) was added. The solution was ice-cooling and 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride (33 mg, 1 eq) was slowly added. It was left to warm overnight. Then, the solution was washed by water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. The red solid obtained was washed with acetone to give 0.24 g (80 %).

MS (MALDI-TOF) $m/z = 2426.2$ (Mmoyen); calc: 2424.63

4,5-bis(((S)-2-methylbutylthio)-1,3-dithiole-2-thione 50b



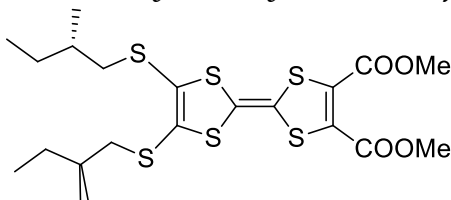
Under argon atmosphere the zincate $[\text{Zn}(\text{dmit})_2](\text{NBu}_4)_2$ (5.94 g, 1 eq) was dissolved in 85 mL of dry acetonitrile and the (S)-methylbutyl bromide **49b** (5 g, 4 eq) was added. It was refluxed overnight. Then, the mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM 9:1) leading to 5.6 g of red-orange oil (quantitative).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 2.90 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz), 2.72 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 12.7$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz), 1.47-1.56 (m, 2H), 1.61-1.70 (m, 2H) 1.22-1.34 (m, 2H), 1.04 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz), 0.92 (t, 6H, 7.4 Hz).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 211.5, 136.4, 43.7, 35.0, 28.4, 18.6, 11.2

MS (EI^+ -DSQ) $m/z = 337.7$ (M^+); calc: 338.03

bis(((S)-methylbutylthio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalene 51b



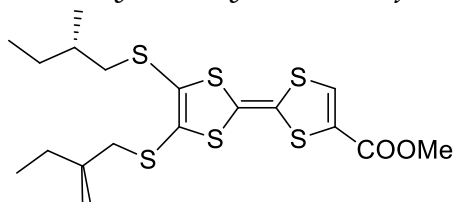
Under argon atmosphere the 4,5-(S)-dimethylbutylthio-1,3-dithiole-2-thione **50b** (4.9 g, 1 eq) and the 4,5-dimethoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **48** (6.8 g, 2 eq) were dissolved in 50 mL of freshly distilled $\text{P}(\text{OMe})_3$ and stirred at 110 °C overnight. Then, the trimethylphosphite was evaporated via azeotrope codistillation with toluene (3 times). Purification by chromatography (petroleum ether/AcOEt 95:5) leads to 4.5 g of red oil (59 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.85 (s, 6H), 2.57-2.97 (br d, 4H), 1.46-1.68 (m, 4H), 1.27 (m, 2H), 1.03 (d, 6H, $^3J = 6.7$ Hz), 0.92 (t, 6H, $^3J = 7.4$ Hz).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 160.0, 132.0, 127.9, 113.0, 53.4, 43.4, 35.0, 28.4, 18.6, 11.2

MS (EI^+ -DSQ) $m/z = 523.8$ (M^+); calc: 524.03

bis(((S)-methylbutyl)thio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene 52b



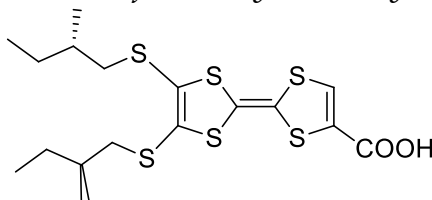
The corresponding diester **51b** (4.5 g, 1 eq) and the LiBr (13.4 g, 18 eq) were dissolved in 300 mL of DMF and stirred at 80 °C overnight. Then, the mixture was extracted with NaCl, AcOEt and washed with water. It was dried with magnesium sulfate and concentrated leading to 4.0 g of dark orange oil (quantitative).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.35 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.85 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $^3J = 5.8$ Hz), 2.68 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^3J = 3.0$ Hz), 1.45-1.70 (m, 4H), 1.19-1.32 (m, 2H), 1.01 (d, 6H, $^3J = 6.6$ Hz), 0.91 (t, 6H, $^3J = 7.4$ Hz).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 159.8, 132.0, 128.2, 128.0, 111.9, 110.0, 52.8, 43.3, 35.0, 28.4, 18.6, 11.2

MS (EI^+ -DSQ) $m/z = 465.8$ (M^+); calc: 466.03

bis(((S)-methylbutyl)thio)- tetrathiafulvalenyl-carboxylic acid 53b



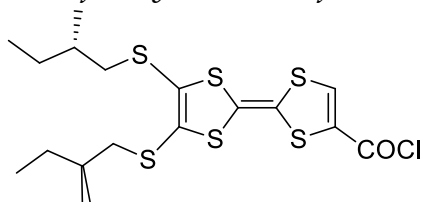
A solution of LiOH (1.02 g, 5 eq) in 30 mL of water was degassed during 15 minutes. Then, the corresponding monoester **52b** (4.0 g, 1 eq) in 400 mL of 1,4-dioxane was added and the solution was stirred at room temperature overnight. The orange solution was then acidified by HCl 5 M and extracted by diethyl ether. The combined organic phases were dried on magnesium sulfate and concentrated to give 3.88 g of red solid (quantitative).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 6.93 (br s, 1H), 2.80 (m, 2H), 2.66 (dd, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz), 2.64 (dd, 1H, $^3J = 7.4$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz), 1.42-1.69 (m, 4H), 1.28 (m, 2H), 1.00 (dd, 6H, $^3J = 6.7$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz), 0.90 (t, 6H, $^3J = 7.3$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 165.4, 138.2, 128.2, 127.8, 127.1, 123.2, 119.0, 43.2, 35.0, 28.4, 18.6, 11.2

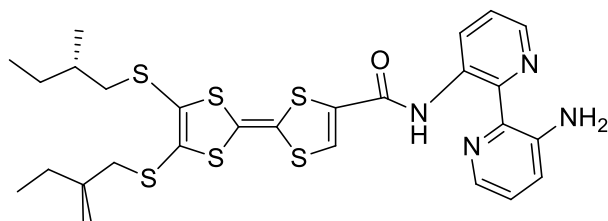
MS (EI^+ -DSQ) $m/z = 407.8$ ($\text{M}^+ - \text{CO}_2$); calc: 408.01

bis(((S)-methylbutyl)thio)-chloroformyl-tetrathiafulvalene 54b



The corresponding acid **53b** (1.4 g, 1 eq) was dissolved in 150 mL of freshly distilled THF under argon atmosphere and heated at 45 °C. Then oxalyl chloride (1.9 mL, 3 eq) was added together with pyridine (cat) in THF. The mixture was stirred at 45 °C for 3 h. Afterwards, the solvent was removed and the violet compound directly used into the next step.

3'-[bis(((S)-methylbutyl)thio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino}-2,2'-bipyridine-3-amine 55b



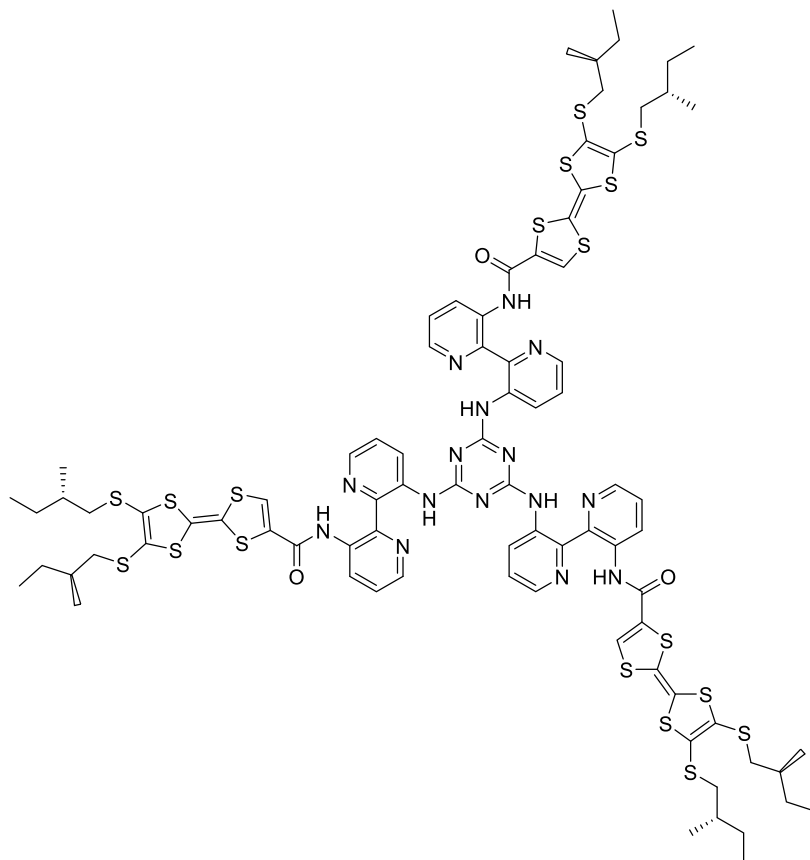
DABP (0.58 g, 1 eq) was dissolved in 30 mL of dry DCM and TEA (0.43 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. The corresponding acyl chloride **54b** (1 eq) was dissolved in 30 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM) gives 0.62 g of orange solid (32 %).

General procedure 6, starting from the previous acyl chloride with 0.58 g of DABP and 0.43 mL of TEA in 60 mL of DCM gives 0.62 g of orange solid (32 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.87 (br s, 1H), 9.06 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 8.33 (dd, 1H, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 8.11 (dd, 1H, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.28 (m, 2H), 7.15 (m, 2H), 6.68 (br s, 2H), 2.87 (m, 2H), 2.68 (m, 2H), 1.65 (m, 2H), 1.54 (m, 2H), 1.25 (m, 2H), 1.03 (d, 3H, ³J = 6.5 Hz), 1.02 (d, 3H, ³J = 6.5 Hz), 0.92 (t, 3H, ³J = 7.5 Hz), 0.92 (t, 3H, ³J = 7.5 Hz).

MS (MALDI-TOF) m/z = 619.96 (M⁺); calc: 620.09

N,N',N''-tris{3[3'-[bis(((S)-methylbutyl)thio)-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-triazine 58b



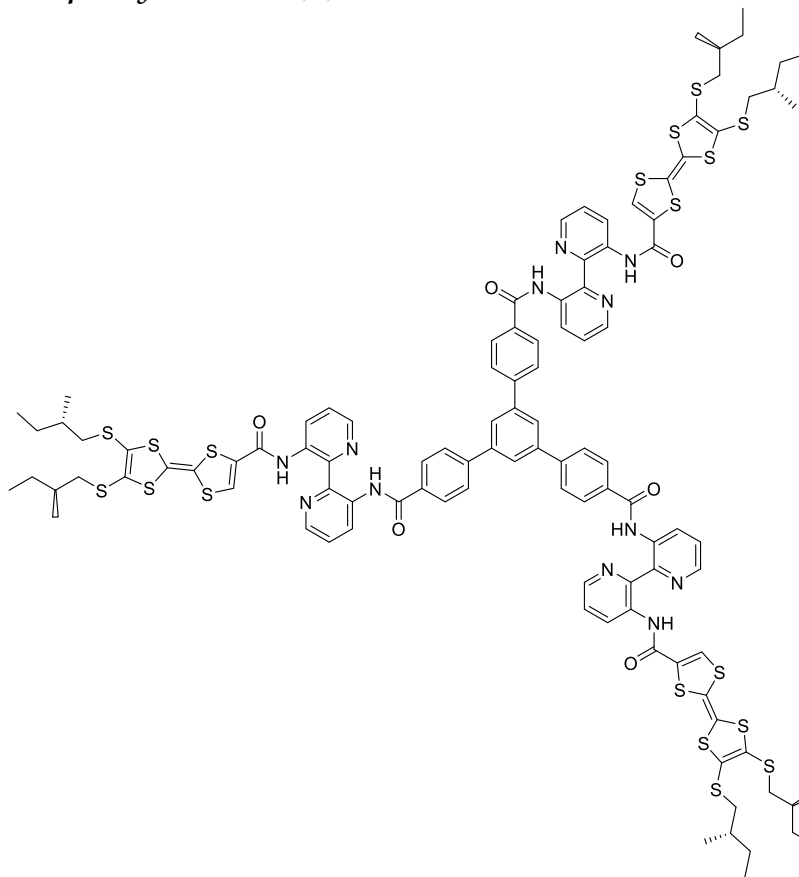
Cyanuric chloride (16 mg, 1 eq), (S)-methylbutyl-TTF-DABP **55b** (180 mg, 3.3 eq) and K_2CO_3 (70 mg, 5 eq) were dissolved in 7 mL of 1,4-dioxane and refluxed for 24 h. Then, hexane was added until precipitation of a red solid which was filtered and washed with acetone to give 130 mg (76 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 13.14 (s, 3H), 12.90 (s, 3H), 9.21 (d, 3H, $^3J = 8.5$ Hz), 9.14 (dd, 3H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 8.40 (dd, 3H, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 8.30 (dd, 3H, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz), 7.38 (m, 6H), 2.46 (m, 6H), 1.79 (m, 6H), 1.40 (m, 12H), 0.93 (t, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 172.5, 164.2, 142.3, 142.0, 140.3, 139.1, 137.5, 136.5, 130.4, 129.6, 123.9, 123.0, 38.8, 31.4, 25.2, 22.5, 13.9

MS (MALDI-TOF) $m/z = 1937.3$ (Mmoyen); calc moyen: 1937.91

N,N',N''-tris{3[3'-[bis(((S)-methylbutyl)thio)-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-triphenylbenzene-1,3,5-tricarboxamides 57b



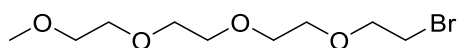
Triphenylbenzene-1,3,5-tricarboxylic acid (20 mg, 1 eq) was dissolved in 5 mL of distilled THF with oxalyl chloride (50 μ L, 12 eq) was slowly added. The mixture was refluxed overnight. Then, it was concentrated and the triphenylbenzene-1,3,5-tricarbonyl trichloride obtained was used directly.

Triphenylbenzene-1,3,5-tricarbonyl trichloride (1 eq) was dissolved in 5 mL of distilled THF and ice-cooling. Then, pyridine (cat) and (S)-methylbutyl-TTF-bpy **55b** (3.3 eq) in THF were added. It was stirred at 0 °C for 2 h and left to warm for 24 h. Afterwards, the solvent was removed, DCM was added and the solution was washed three times by water and by brine. It was dried on magnesium sulfate and concentrated. The red solid obtained was washed with acetone to give the desired compound.

MS (MALDI-TOF) m/z = 2246.5 (Mmoyen); calc moyen: 2247.21

MP > 350 °C

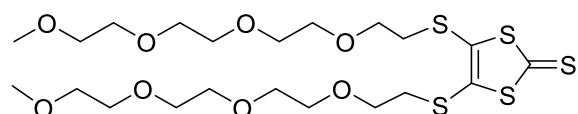
Br-TEG



The hydroxyl-TEG (2.5 mL, 12.8 mmol) was put in dry THF (70 mL) and CBr₄ (6.4 g, 19.3 mmol) was added. PPh₃ (5.1 g, 19.4 mmol) was dissolved in dry THF (60 mL) and slowly added to the alcohol. The mixture was stirred at RT overnight. Then, the mixture was filtered and the solvent removed. Et₂O was added and the precipitate formed eliminated. The filtrate was concentrated and after purification by chromatography (SiO₂, petroleum ether/ethyl acetate 3:1) the desired bromo-TEG was obtained as a colorless oil (3.31 g, 95 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.82 (t, 2H, ³J = 6.3 Hz), 3.67 (m, 10H), 3.56 (m, 4H), 3.48 (t, 2H, ³J = 6.3 Hz), 3.39 (s, 3H).

4,5-bis(TEGthio)-1,3-dithiole-2-thione 50d

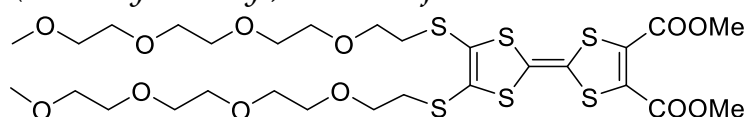


Under argon atmosphere the zincate [Zn(dmit)₂](NBu₄)₂ (2.2 g, 1 eq) was dissolved in 60 mL of dry acetonitrile and the TEG bromide **49d** (3.3 g, 4 eq) was added. It was refluxed overnight. Then, the mixture was concentrated and purified by chromatography (AcOEt) leading to 2.32 g of orange oil (66 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.72 (t, 4H, ³J = 6.4 Hz), 3.66 (m, 20H), 3.56 (m, 4H), 3.39 (s, 6H), 3.08 (t, 4H, ³J = 6.4 Hz).

MS (DSQ) m/z = 578.2 (M⁺); calc: 578.12

bis(TEGthio)-bis(methoxycarbonyl)-tetrathiafulvalene 51d



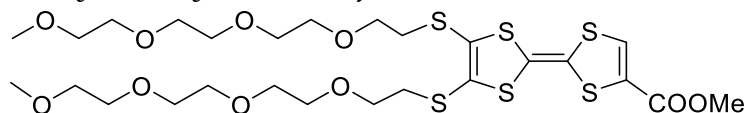
Under argon atmosphere the 4,5-di(TEG)thio-1,3-dithiole-2-thione **50d** (2.32 g, 1 eq) and the 4,5-dimethoxycarbonyl-1,3-dithiole-2-one **48** (1.88 g, 2 eq) were dissolved in 7 mL of freshly distilled P(OMe)₃ and stirred at 110 °C overnight. Then, the trimethylphosphite was evaporated via azeotrope codistillation with toluene (3 times). Purification by chromatography (AcOEt) leads to 1.80 g of red oil (59 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.85 (s, 6H), 3.66 (m, 24H), 3.57 (m, 4H), 3.39 (s, 6H), 3.01 (t, 4H, ³J = 6.7 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 159.9, 132.0, 128.1, 112.1, 108.5, 71.9, 70.64, 70.60, 70.53, 70.51, 70.0, 59.0, 52.2, 52.1, 35.6

MS (MALDI-TOF) m/z = 764.3 (M⁺); calc: 764.11

bis(TEGthio)-methoxycarbonyl-tetrathiafulvalene 52d



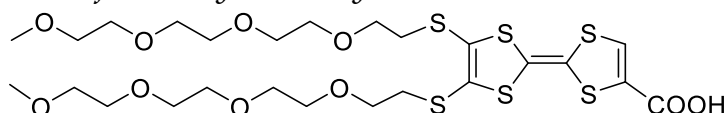
The corresponding diester **51d** (1.8 g, 1 eq) and the LiBr (3.4 g, 18 eq) were dissolved in 200 mL of DMF and stirred at 80 °C overnight. Then, the mixture was extracted with NaCl, AcOEt and washed with water. It was dried with magnesium sulfate and concentrated leading to 1.33 g of red oil (80 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.36 (s, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.66 (m, 24H), 3.56 (m, 4H), 3.39 (s, 6H), 3.01 (t, 4H, $^3J = 6.8$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 159.7, 131.8, 128.4, 128.1, 127.6, 112.9, 109.2, 71.9, 70.64, 70.6, 70.5, 70.0, 59.0, 52.7, 35.48, 35.46

MS (MALDI-TOF) $m/z = 706.4$ (M^+); calc: 706.11

bis(TEGthio)- tetrathiafulvalenyl-carboxylic acid 53d



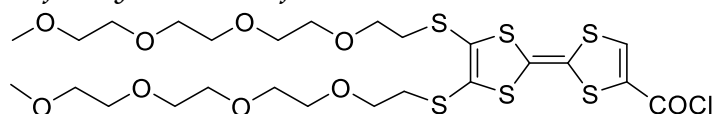
A solution of LiOH (0.23 g, 5 eq) in 5 mL of water was degassed during 15 minutes. Then, the corresponding monoester **52d** (1.33 g, 1 eq) in 100 mL of 1,4-dioxane was added and the solution was stirred at room temperature overnight. The orange solution was then acidified by HCl 5 M and extracted by diethyl ether. The combined organic phases were dried on magnesium sulfate and concentrated to give 1.26 g of red solid (97 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.41 (s, 1H), 3.64-3.70 (m, 24H), 3.58 (m, 4H), 3.42 (s, 3H), 3.39 (s, 3H), 3.02 (t, 4H, $^3J = 6.6$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 161.2, 132.5, 128.7, 128.4, 127.5, 113.5, 109.1, 71.9, 70.59, 70.54, 70.51, 70.44, 70.36, 70.0, 59.0, 58.9, 35.4

MS (MALDI-TOF) $m/z = 715.3$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 692.3 (M^+), 648.3 ($[\text{M}-\text{COO}]^+$); calc: 692.09

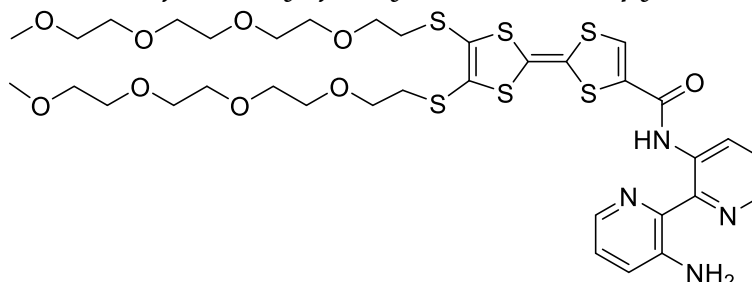
bis(TEGthio)-chloroformyl-tetrathiafulvalene 54d



The corresponding acid **53d** (1.26 g, 1 eq) was dissolved in 50 mL of freshly distilled THF under argon atmosphere and heated at 45 °C. Then oxalyl chloride (0.5 mL, 3 eq) was added together with pyridine (cat) in THF. The mixture was stirred at

45 °C for 3 h. Afterwards, the solvent was removed and the violet compound directly used into the next step.

3'-[bis(TEGthio)-tetrathiafulvalenyl]formylamino-2,2'-bipyridine-3-amine 55d



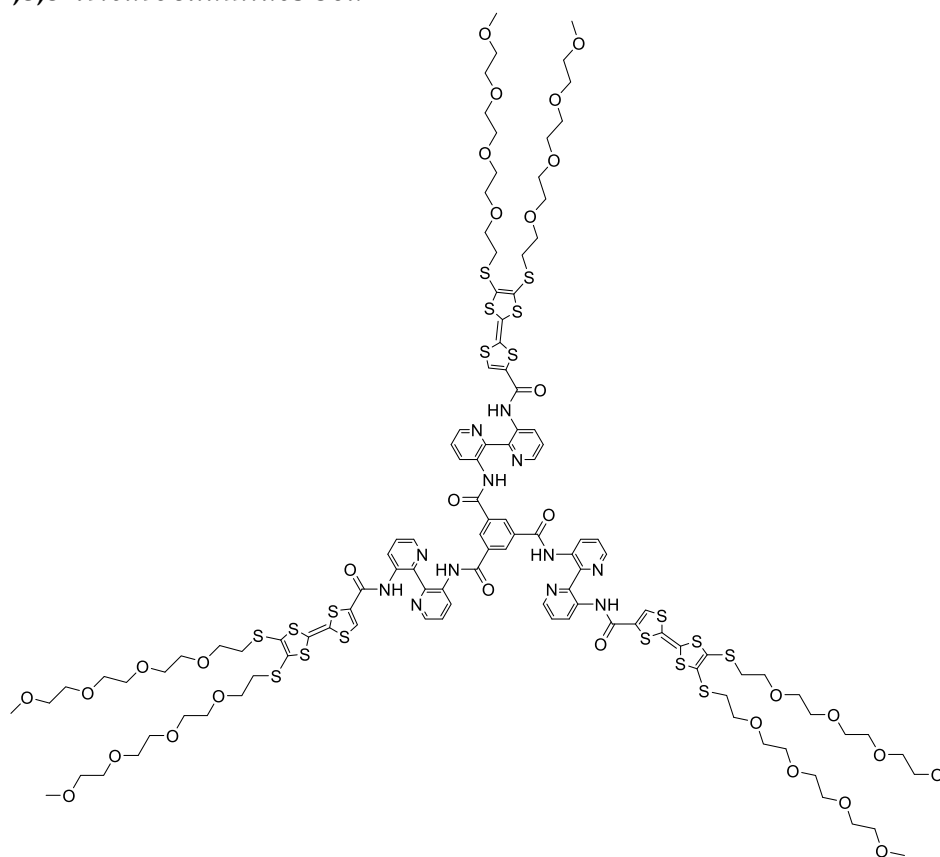
DABP (0.34 g, 1 eq) was dissolved in 15 mL of dry DCM and TEA (0.25 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. The corresponding acyl chloride **54d** (1 eq) was dissolved in 15 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (AcOEt) gives 0.77 g of red oil (50 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.89 (s, 1H), 9.06 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 8.34 (dd, 1H, $^3\text{J} = 4.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 8.10 (dd, 1H, $^3\text{J} = 4.2$ Hz, $^4\text{J} = 1.7$ Hz), 7.29 (s, 1H), 7.28 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^3\text{J} = 4.5$ Hz), 7.20 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, $^3\text{J} = 4.2$ Hz), 7.15 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.3$ Hz, $^4\text{J} = 1.7$ Hz), 6.71 (br, 2H), 3.68-3.73 (m, 4H), 3.62-3.67 (m, 20H), 3.53-3.57 (m, 4H), 3.38 (s, 3H), 3.37 (s, 3H), 3.02-3.07 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 157.7, 145.3, 143.2, 141.2, 138.0, 135.7, 134.7, 133.9, 128.4, 128.2, 128.0, 126.3, 125.5, 124.4, 122.6, 113.2, 109.1, 71.9, 70.6, 70.5, 70.0, 59.0, 35.6, 35.5

MS (MALDI-TOF) $m/z = 860.5$ (M^+); calc: 860.17

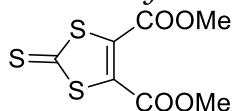
N,N',N''-tris{3[3'-[bis(TEGthio)-tetrathiafulvalenyl]-formylamino]-2,2'-bipyridyl}-benzene-1,3,5-tricarboxamides 56d



TEG-TTF-DABP **55d** (250 mg, 3 eq) was dissolved in 10 mL of distilled DCM and TEA (40 μ L, 3 eq) was added. The solution was ice-cooling and 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride (26 mg, 1 eq) was slowly added. It was left to warm overnight. Then, the solution was washed by water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated.

MS (MALDI-TOF) m/z = 2740.2 (Mmoyen); calc moyen: 2739.6

dimethyl-2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dicarboxylate⁵ 60



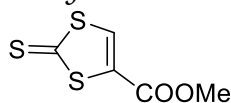
Ethylene thiocarbonate (43.5 g, 0.320 mol) was dissolved in toluene (130 mL). Then, dimethylacetylene dicarboxylate (50 g, 0.352 mol) was added and the mixture refluxed overnight. The orange-yellow solution which became dark brown was concentrated. The precipitate was washed with pentane and recrystallized in ethylacetate to give 58 g of orange solid (73 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.92 (s, 6H).

⁵ D. B. Easton, D. Leaver *Chem. Commun.* **1965**, 22, 585-586.

MP: 80-81 °C

Methyl-2-thioxo-1,3-dithiole-4-carboxylate 61

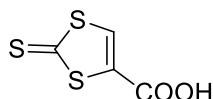


The corresponding diester **60** (5 g, 22 mmol) and the LiBr (17 g, 195 mmol) were dissolved in DMF (300 mL) and stirred at 80 °C overnight. Then, the mixture was washed with NaCl, extracted by AcOEt and the combined organic phases were washed with water. Finally, it was dried with magnesium sulfate and concentrated leading to 3.15 g of red-orange crystals (76 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.96 (s, 1H), 1.60 (s, 3H).

MS (EI^+) m/z = 191.8 (M^+); calc: 191.94

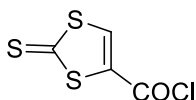
2-thioxo-1,3-dithiole-4-carboxylic acid 62



A solution of LiOH (1.87 g, 78 mmol) in water (120 mL) was degassed during 15 minutes. Then, the corresponding monoester **61** (3 g, 15.6 mmol) in 1,4-dioxane (400 mL) was added and the solution was stirred at room temperature overnight. The orange solution was then acidified by HCl 5 M and extracted by diethyl ether. The combined organic phases were dried on magnesium sulfate and concentrated to give 2.74 g of orange solid (99 %).

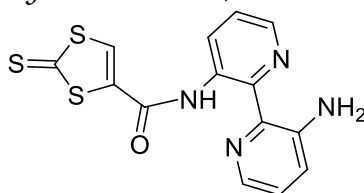
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 11.00 (s, 1H), 7.95 (s, 1H).

2-thioxo-1,3-dithiole-4-carbonyl chloride 63



The corresponding acid **62** (1 g, 5.6 mmol) was dissolved in freshly distilled THF (280 mL) under argon atmosphere and heated at 45 °C. Then the oxalyl chloride (1.5 mL, 17 mmol) was added together with pyridine (cat) in THF. The mixture was stirred at 45 °C for 3 h. Afterwards, the solvent was removed and the compound directly used in the next step.

N-(3'-amino-[2,2'-bipyridin]-3-yl)-2-thioxo-1,3-dithiole-4-carboxamide 64



DABP (1.04 g, 5.6 mmol) was dissolved in dry DCM (60 mL) and triethylamine (0.8 mL, 5.6 mmol) was added. The mixture was ice-cooling. The corresponding acyl chloride **63** (5.6 mmol) was dissolved in cold DCM (60 mL) and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the brown solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (SiO₂, DCM/AcOEt 98:2) gives 0.95 g of yellow solid (49 %).

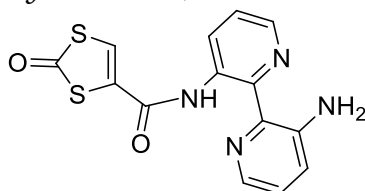
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 15.28 (s, 1H), 9.07 (dd, 1H ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 8.38 (dd, 1H, ³J = 4.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 8.05 (dd, 1H, ³J = 4.1 Hz, ⁴J = 1.7 Hz), 7.99 (dd, 1H, ³J = 3.8 Hz, ³J = 2.3 Hz), 7.87 (s, 1H), 7.31 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ³J = 4.7 Hz), 7.19 (m, 1H).

MS (MALDI-TOF) m/z = 347.0 ([M+H]⁺); calc: 246.0

MP: 209-210 °C

Reference: A. R. Palmans, J. A. Vekemans, H. Fischer, R. A. Hikmet, E. W. Meijer *Chem. Eur. J.* **1997**, 3(2), 300-307.

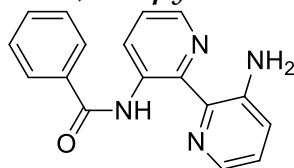
N-(3'-amino-[2,2'-bipyridin]-3-yl)-2-oxo-1,3-dithiole-4-carboxamide **65**



Thione-DABP **64** (200 mg, 1 eq) was dissolved in chloroform (40 mL) and a suspension of mercury (II) acetate (300 mg, 2 eq) in acetic acid (15 mL) was added. The mixture was stirred at room temperature 2 h. Then, it was filtered on celite. Afterwards, the solution was washed successively with water, saturated NaHCO₃ and water. It was dried with magnesium sulfate and concentrated. The desired product was not obtained.

C3 sans TTF

3'-amino-3-phenoxycarbonylamino-2,2'-bipyridine 66a (benzoyl-DABP)



The DABP (0.30 g, 1 eq) was dissolved in 15 mL of dry DCM and TEA (0.2 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. Then, benzoyl chloride (0.19 mL, 1 eq) was put in 15 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to

warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM/AcOEt 95:5) gives 0.32 g of pale yellow solid (68 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.66 (br, 1H), 9.30 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz), 8.36 (d, 1H, $^3\text{J} = 4.6$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz), 8.09 (m, 2H), 8.05 (m, 1H), 7.55 (m, 3H), 7.34 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^3\text{J} = 4.6$ Hz), 7.15 (m, 2H), 6.61 (br, 2H).

MS (MALDI-TOF) $m/z = 291.2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calc: 290.12

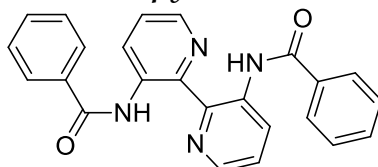
MP: 168 °C

Elemental analysis of $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$:

Calculated: C 70.33, H 4.86, N 19.30, O 5.51

Measured: C 70.27, H 4.74, N 18.92

3,3'-bis(phenoxycarbonylamino)-2,2'-bipyridine 66b (Bis(benzoyl)-DABP)



By-product of the mono-amidation (70 mg).

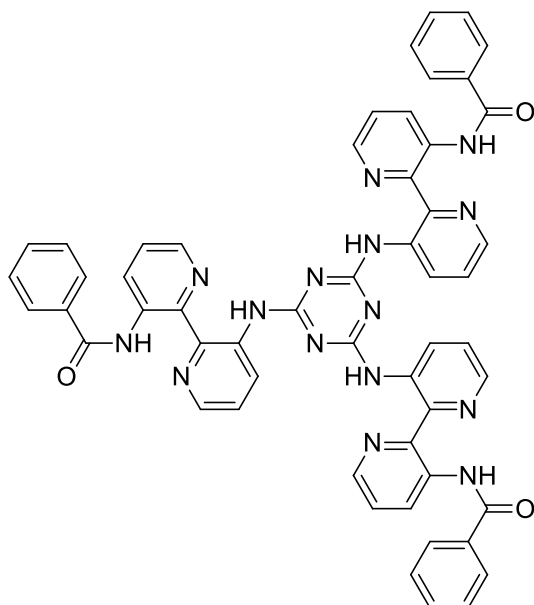
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.60 (br, 2H), 9.43 (dd, 2H, $^3\text{J} = 8.8$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 8.44 (dd, 2H, $^3\text{J} = 4.9$ Hz, $^4\text{J} = 1.2$ Hz), 8.09 (m, 4H), 7.55-7.63 (m, 6H), 7.48 (dd, 2H, $^3\text{J} = 8.8$ Hz, $^3\text{J} = 4.9$ Hz).

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 166.4, 142.0, 140.3, 137.6, 135.3, 132.0, 129.9, 128.8, 127.4, 124.3

MS (MALDI-TOF) $m/z = 395.2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calc: 394.14

MP: 228-229 °C

C3-benzoyl-triazine 70

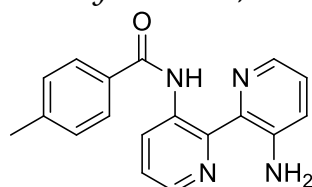


Cyanuric chloride (25 mg, 1 eq), benzoyl-DABP **66a** (0.13 g, 3.3 eq) and K_2CO_3 (100 mg, 5 eq) were dissolved in 7 mL of 1,4-dioxane and refluxed for 24 h. After cooling, the mixture was filtered and the precipitate was washed with acetone. After drying, it gives 0.11 g of white powder (85 %). Insoluble in common solvents.

MS (MALDI-TOF) m/z = 946.8 ($[M+H]^+$); calc: 945.34

MP: 330-331 °C

3'-amino-3-(4-methylphenoxy)carbonylamino-2,2'-bipyridine 67a (toluyl-DABP)



The DABP (0.25 g, 1 eq) was dissolved in 15 mL of dry DCM and TEA (0.2 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. Then, p-toluy chloride (0.18 mL, 1 eq) was put in 15 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM/AcOEt 95:5) gives 0.28 g of yellow powder (68 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14.59 (br, 1H), 9.29 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.5 Hz), 8.34 (dd, 1H, 3J = 4.5 Hz, 4J = 1.5 Hz), 8.05 (m, 1H), 7.98 (d, 2H, 3J = 8.1 Hz), 7.34 (d, 2H, 3J = 8.1 Hz), 7.32 (m, 1H), 7.15 (m, 2H), 6.59 (br s, 2H), 2.45 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 166.3, 145.1, 143.5, 142.1, 140.7, 138.6, 136.3, 134.9, 132.9, 129.3, 128.6, 127.5, 125.2, 124.1, 122.8, 21.5

MS (MALDI-TOF) m/z = 305.2 ($[M+H]^+$); calc: 304.13

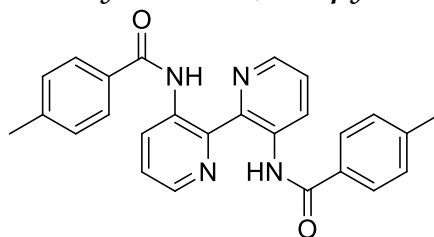
MP: 173-174 °C

Elemental analysis of $C_{18}H_{16}N_4O$:

Calculated: C 71.04, H 5.30, N 18.41, O 5.26

Measured: C 70.41, H 5.15, N 18.14

3,3'-bis((4-methylphenoxy)carbonylamino)-2,2'-bipyridine 67b (Bis(toluy)l)-DAPB)



By-product of the mono-amidation (60 mg).

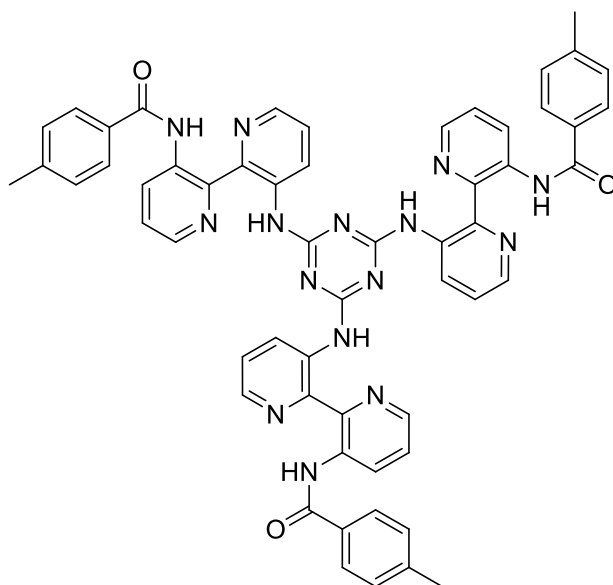
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 14.51 (br, 2H), 9.42 (dd, 2H, 3J = 8.6 Hz, 4J = 1.3 Hz), 8.41 (dd, 2H, 3J = 4.5 Hz, 4J = 1.3 Hz), 7.97 (d, 4H, 3J = 8.2 Hz), 7.46 (dd, 2H, 3J = 8.6 Hz, 3J = 4.5 Hz), 7.37 (d, 4H, 3J = 8.2 Hz), 2.47 (s, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 166.4, 142.5, 142.0, 140.1, 137.7, 132.6, 129.9, 129.5, 127.5, 124.2, 21.5

MS (MALDI-TOF) m/z = 423.2 ($[M+H]^+$); calc: 422.17

MP: 266 °C

C3-toluy)l-triazine 71

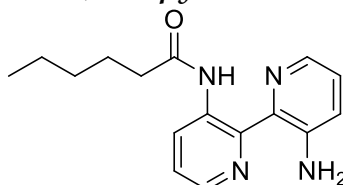


Cyanuric chloride (37 mg, 1 eq), toluy-DABP **67a** (0.20 g, 3.3 eq) and K₂CO₃ (138 mg, 5 eq) were dissolved in 7 mL of 1,4-dioxane and refluxed for 24 h. After cooling, the mixture was filtered and the precipitate was washed with acetone. After drying, it gives 180 mg of white solid (90 %). Insoluble in common solvents.

MS (MALDI-TOF) m/z = 988.5 ([M+H]⁺); calc: 987.38

MP: > 350 °C

3'-amino-3-hexoxycarbonylamino-2,2'-bipyridine 68a (hexoyl-DABP)



The DABP (0.25 g, 1 eq) was dissolved in 15 mL of dry DCM and TEA (0.2 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. Then, hexoyl chloride (0.2 mL, 1 eq) was put in 15 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM/AcOEt 95:5) gives 0.19 g of yellow crystalline solid (50 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.46 (br, 1H), 9.07 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 8.30 (dd, 1H, ³J = 4.6 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 7.99 (m, 1H), 7.27 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ³J = 4.6 Hz), 7.13 (m, 2H), 6.47 (br, 2H), 2.45 (t, 2H, ³J = 7.7 Hz), 1.78 (m, 2H), 1.35-1.41 (m, 4H), 0.91 (t, 3H, ³J = 7.0 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 172.6, 144.8, 143.3, 140.6, 138.7, 135.8, 135.0, 128.7, 125.1, 124.0, 122.7, 38.8, 31.4, 25.3, 22.4, 13.9

MS (MALDI-TOF) m/z = 285.2 ([M+H]⁺); calc: 284.16

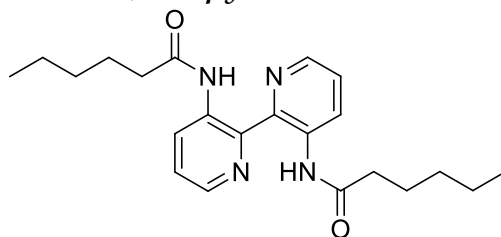
MP: 115-116 °C

Elemental analysis of C₁₆H₂₀N₄O:

Calculated: C 67.58, H 7.09, N 19.70, O 5.63

Measured: C 67.48, H 7.09, N 19.40

3,3'-bis(hexoxy)carbonylamino)-2,2'-bipyridine 68b (Bis(hexoyl)-DABP)



By-product of the mono-amidation (50 mg).

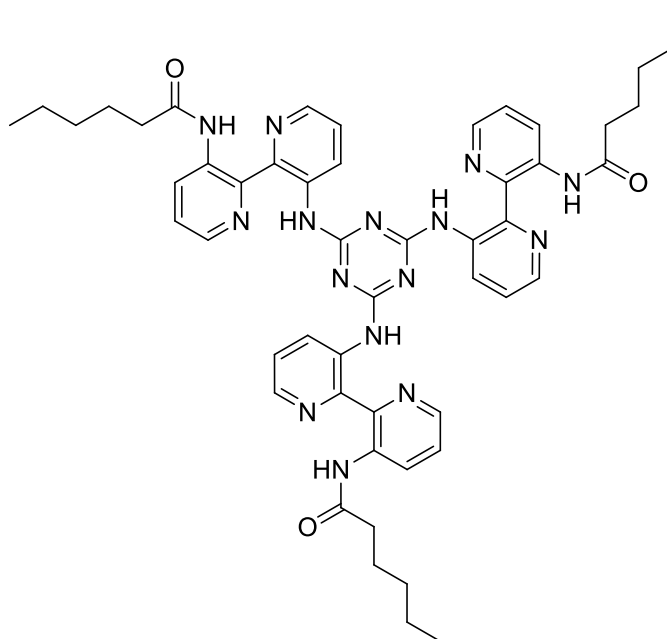
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.19 (br, 2H), 9.15 (dd, 2H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 8.33 (dd, 2H, $^3\text{J} = 4.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 7.38 (dd, 2H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^3\text{J} = 4.5$ Hz), 2.46 (t, 4H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz), 1.78 (m, 4H), 1.38 (m, 8H), 0.92 (t, 6H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 172.7, 142.0, 140.3, 136.7, 130.0, 124.0, 38.8, 31.4, 25.2, 22.4, 13.9

MS (MALDI-TOF) $m/z = 383.1$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calc: 382.24

MP: 107-108 °C

C3-hexoyl-triazine 72



Cyanuric chloride (37 mg, 1 eq), hexoyl-DABP **68a** (0.19 g, 3.3 eq) and K_2CO_3 (140 mg, 5 eq) were dissolved in 7 mL of 1,4-dioxane and refluxed for 24 h. After cooling, the mixture was filtered and the precipitate was washed with acetone. After drying, it gives 127 mg of pale yellow solid (68 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.14 (br, 3H), 12.90 (br, 3H), 9.21 (d, 3H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 9.14 (dd, 3H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.6$ Hz), 8.40 (dd, 3H, $^3\text{J} = 4.3$ Hz, $^4\text{J} = 1.3$ Hz),

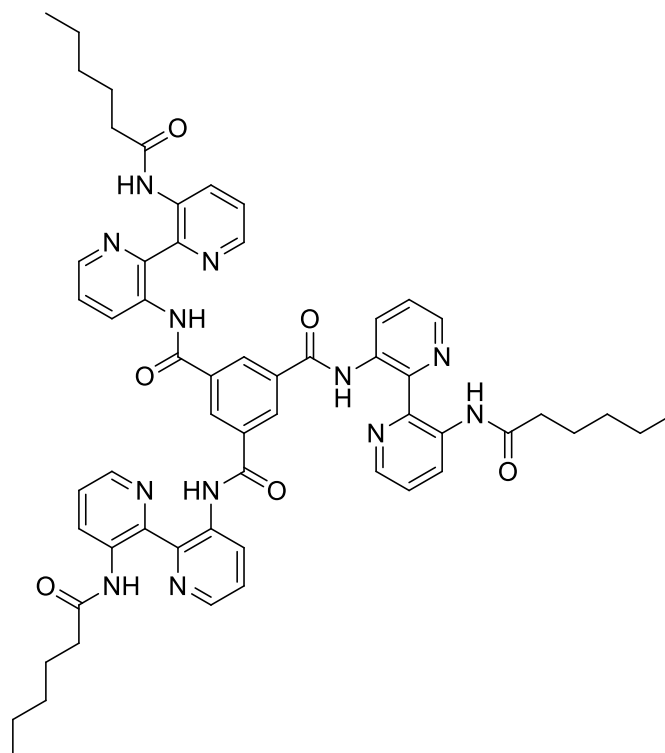
8.29 (dd, 3H, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.38 (q, 6H), 2.46 (t, 6H), 1.79 (m, 6H), 1.40 (m, 12H), 0.93 (t, 9H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 172.5, 164.2, 142.3, 142.0, 140.3, 139.1, 137.5, 136.5, 130.4, 129.6, 123.9, 123.0, 38.8, 31.4, 25.2, 22.5, 13.9

MS (MALDI-TOF) $m/z = 928.6$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calc: 927.48

MP: 222-223 °C

C3-hexoyl-benzene 73



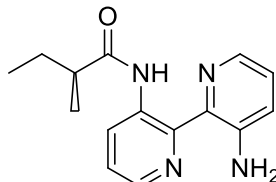
Hexoyl-DABP **68a** (150 mg, 3.3 eq) was dissolved in 20 mL of distilled DCM and TEA (80 μL , 3.3 eq) was added. The solution was ice-cooling and 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride (44 mg, 1 eq) was slowly added. It was left to warm overnight. Then, the solution was washed with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. The solid obtained was washed with acetone to give 160 mg of white solid (94 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 15.20 (s, 3H), 13.63 (s, 3H), 9.32 (dd, 3H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 9.14 (dd, 3H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 8.86 (dd, 3H, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 8.83 (s, 3H), 8.20 (dd, 3H, $^3J = 4.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.25-7.33 (m, 6H), 2.47 (t, 6H, $^3J = 7.7$ Hz), 1.81 (m, 6H), 1.44 (m, 12H), 0.97 (t, 9H, $^3J = 7.0$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 207.1, 172.6, 163.6, 141.9, 141.2, 140.8, 140.1, 137.2, 137.1, 135.5, 129.5, 129.3, 129.2, 124.4, 123.8, 38.9, 31.5, 30.9, 25.3, 22.5, 14.0

MS (MALDI-TOF) m/z = 1009.4 ($[M+H]^+$); calc: 1008.48

3'-amino-3-(2-methylbutoxy)carbonylamino-2,2'-bipyridine 69a (methylbutoxyl-DABP)



The DABP (0.25 g, 1 eq) was dissolved in 15 mL of dry DCM and TEA (0.2 mL, 1 eq) was added. The mixture was ice-cooling. Then, (S)-2-methylbutanoyl chloride (1 eq) (prepared from 0.15 mL of (S)-2-methylbutanoic acid) was put in 15 mL of cold DCM and added slowly into the other solution. It was left to warm overnight. Then, the solution was extracted with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM/AcOEt 95:5) gives 0.16 g of yellow crystalline solid (44 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.55 (br, 1H), 9.10 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 4J = 1.7 Hz), 8.30 (dd, 1H, 3J = 4.5 Hz, 4J = 1.7 Hz), 7.99 (m, 1H), 7.27 (m, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.50 (br, 2H), 2.42 (m, 1H), 1.75-1.87 (m, 1H), 1.54-1.66 (m, 1H), 1.29 (d, 3H, 3J = 6.8 Hz), 0.98 (t, 3H, 3J = 7.4 Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 176.1, 144.9, 143.4, 140.6, 138.7, 136.0, 135.0, 128.7, 125.1, 124.0, 122.7, 45.1, 27.4, 17.3, 11.9

MS (MALDI-TOF) m/z = 271.1 ($[M+H]^+$); calc: 270.15

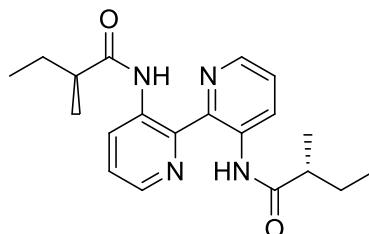
Elemental analysis of $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$:

Calculated: C 66.64, H 6.71, N 20.73, O 5.92

Measured: C 66.09, H 6.65, N 20.66

3,3'-bis(2-methylbutoxy)carbonylamino-2,2'-bipyridine (Bis(methylbutoyl)-DABP)

69b



By-product of the mono-amidation (40 mg).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 13.32 (br, 2H), 9.18 (d, 2H, $^3J = 7.9$ Hz), 8.33 (br, 2H), 7.38 (m, 2H), 2.43 (m, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.59 (m, 2H), 1.29 (d, 6H, $^3J = 6.8$ Hz), 0.98 (t, 6H, $^3J = 7.0$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 176.1, 142.0, 140.1, 136.9, 130.0, 124.0, 45.1, 27.4, 17.3, 11.9

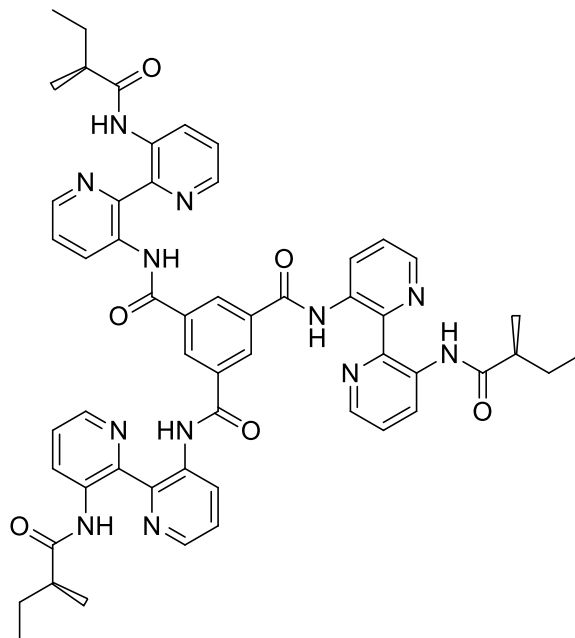
MS (MALDI-TOF) $m/z = 355.2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calc: 354.21

Elemental analysis of $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_2$:

Calculated: C 67.77, H 7.39, N 15.81, O 9.03

Measured: C 66.99, H 7.29, N 15.85

C3-methylbutoyl-benzene 74



Methylbutoyl-DABP **69a** (90 mg, 3.3 eq) was dissolved in distilled DCM and TEA (50 μL , 3.3 eq) was added. The solution was ice-cooling and 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride (27 mg, 1 eq) was slowly added. It was left to warm overnight. Then, the solution was concentrated. The solid obtained was washed with acetone to give 60 mg of yellowish solid (61 %).

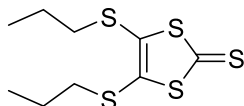
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 15.33 (s, 3H), 13.69 (s, 3H), 9.38 (d, 3H, $^3J = 8.1$ Hz), 9.22 (d, 3H, $^3J = 8.1$ Hz), 8.98 (s, 3H), 8.96 (d, 3H), 8.28 (s, 3H), 7.40 (m, 3H), 7.36 (m, 3H), 2.44 (m, 3H), 1.84 (m, 3H), 1.64 (m, 3H), 1.34 (d, 9H, $^3J = 6.6$ Hz), 1.03 (t, 9H, $^3J = 7.1$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 176.1, 163.6, 141.9, 141.2, 140.9, 140.0, 137.2, 135.5, 129.6, 129.2, 124.4, 123.8, 45.2, 27.4, 17.2, 11.9

MS (MALDI-TOF) m/z = 967.1 ($[M+H]^+$), 989.1 ($[M+Na]^+$); calc: 966.43

C3-TTF sans DABP

4,5-bis(propylthio)-1,3-dithiole-2-thione 77a

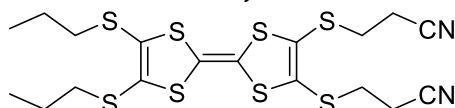


Under argon atmosphere the zincate $[Zn(dmit)_2](NBu_4)_2$ (6.5 g, 1 eq) was dissolved in 90 mL of dry acetonitrile and the propyl bromide (3.3 mL, 4 eq) was added. It was refluxed for 4 h. Then, the mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM 9:1) leading to 4.8 g of orange oil (94 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 2.86 (t, 4H, 3J = 7.3 Hz), 1.71 (m, 4H), 1.05 (t, 6H, 3J = 7.3 Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 211.5, 136.4, 38.7, 23.0, 13.1

Bis(propylthio)-bis(propionitrile)-tetrathiafulvalene 78a



Under argon atmosphere the 4,5-dipropylthio-1,3-dithiole-2-thione **77a** (2.0 g, 1 eq) and the 4,5-dipropionitrile-1,3-dithiole-2-one (3.0 g, 1.5 eq) were dissolved in 30 mL of freshly distilled $P(OMe)_3$ and stirred at 110 °C overnight. Then, the mixture was filtered and the trimethylphosphite of the filtrate was evaporated via azeotrope codistillation with toluene (3 times). Purification by chromatography (DCM) leads to 2.44 g of red solid (66 %).

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 3.10 (t, 4H, 3J = 7.0 Hz), 2.82 (t, 4H, 3J = 7.3 Hz), 2.75 (t, 4H, 3J = 7.1 Hz), 1.69 (m, 4H), 1.04 (t, 6H, 3J = 7.3 Hz).

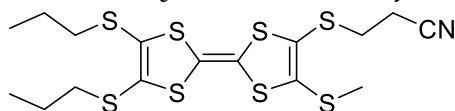
MS (MALDI-TOF) m/z = 522.0 (M^+); calc: 521.95

Elemental analysis of $C_{18}H_{22}N_2S_8$:

Calculated: C 41.34, H 4.24, N 5.36, S 49.06

Measured: C 41.08, H 4.23, N 5.25

Bis(propylthio)-(propionitrile)-(methylthio)-tetrathiafulvalene⁶ 79a

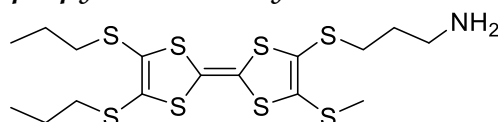


Bis(propylthio)-bis(propionitrile)-tetrathiafulvalene **78a** (2.0 g, 1 eq) was dissolved in 130 mL of DMF. CsOH (0.68 g, 1.05 eq) was dissolved in 20 mL of distilled MeOH and slowly added to the previous solution. The mixture was stirred at RT for 1 h, then MeI (3.6 mL, 15 eq) was added. Afterwards, the solution was extracted by DCM and washed several times with water, dried on magnesium sulfate and concentrated to give 1.85 g of red solid (87 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.03 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.81 (t, 4H, ³J = 7.3 Hz), 2.72 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.48 (s, 3H), 1.68 (m, 4H), 1.03 (t, 6H, ³J = 7.3 Hz).

MS (MALDI-TOF) m/z = 483.1 (M⁺); calc: 482.94

Bis(propylthio)-(1-aminopropylthio)-(methylthio)-tetrathiafulvalene



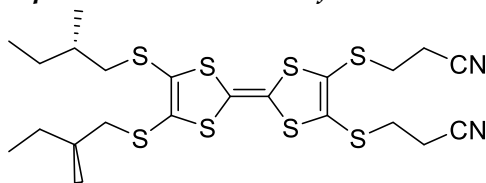
A : **79a** (1.85 g, 1 eq) was dissolved in 400 mL of dry THF and BH₃.SMe₂ (20 mL, 2 M, 10 eq) was added. The solution was heated at 60 °C for 1 h then cooled down at RT. HCL (6 M, 20 mL) was slowly added and the mixture refluxed for 1 h. Finally, at 0 °C, NaOH (2 M, 100 mL) was slowly added. The crude was extracted with DCM, washed with water, dried on magnesium sulfate and concentrated. No desired product obtained.

B: **79a** (0.45 g, 1 eq) was dissolved in 90 mL of dry THF. A 1 M solution of LiAlH₄ in THF (2.8 mL, 3 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at reflux for 2 h. After evaporation of the solvent, the solution was extracted with DCM and water, dried on magnesium sulfate and concentrated. No desired product obtained.

C : **79a** (0.5 g, 1 eq) was dissolved in 90 mL of dry THF. CsOH (0.2 g, 1.3 eq) in dry MeOH (5 mL) was added dropwise. After 1 h at RT the bromo-phthalimide (0.28 g, 1.2 eq) was added in 5 mL of dry THF and stirred overnight. The crude was concentrated, extracted with DCM and water, dried on magnesium sulfate and concentrated. No desired product obtained.

⁶ K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, G. J. Kristensen, J. Becher *Synthesis* **1996**, 3, 407-418.

Bis(isopentylthio)-bis(propionitrile)-tetrathiafulvalene 78b



Under argon atmosphere the 4,5-diisopentylthio-1,3-dithiole-2-thione **77b** (2.0 g, 1 eq) and the 4,5-dipropionitrile-1,3-dithiole-2-one (3.4 g, 2 eq) were dissolved in 25 mL of freshly distilled P(OMe)₃ and stirred at 110 °C overnight. Then, the mixture was filtered and the trimethylphosphite of the filtrate was evaporated via azeotrope codistillation with toluene (3 times). Purification by chromatography (DCM) leads to 1.15 g of red solid (31 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.10 (t, 4H, ³J = 7.0 Hz), 2.86 (dd, 2H, ²J = 12.6 Hz, ³J = 5.8 Hz), 2.75 (t, 4H, ³J = 7.0 Hz), 2.68 (dd, 2H, ²J = 12.8 Hz, ³J = 7.3 Hz), 1.65 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.26 (m, 2H), 1.03 (d, 6H, ³J = 6.8 Hz), 0.92 (t, 6H, ³J = 7.3 Hz).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 128.0, 127.8, 122.2, 117.4, 114.9, 106.4, 43.3, 35.1, 31.2, 28.4, 18.9, 18.6, 11.2

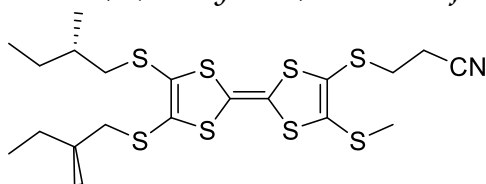
MS (MALDI-TOF) m/z = 578.2 (M⁺); calc: 578.02

Elemental analysis of C₂₂H₃₀N₂S₈:

Calculated: C 45.64, H 5.22, N 4.84, S 44.30

Measured: C 45.60, H 5.28, N 4.83

Bis(isopentylthio)-(propionitrile)-(methylthio)-tetrathiafulvalene⁶ 79b



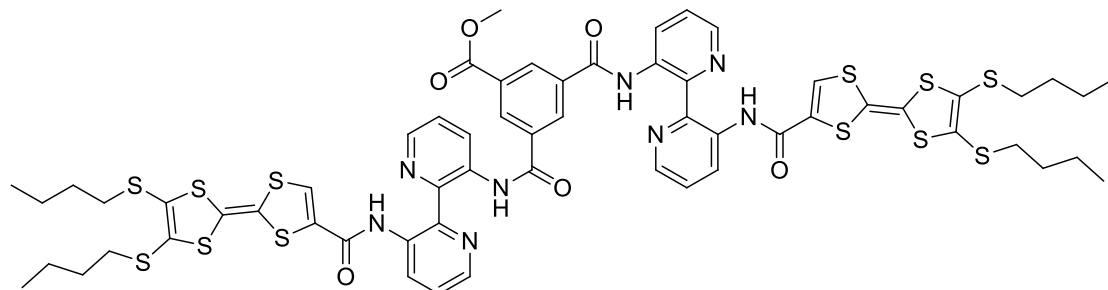
Bis(isopentylthio)-bis(propionitrile)-tetrathiafulvalene **78b** (1.0 g, 1 eq) was dissolved in 60 mL of DMF. CsOH (0.30 g, 1.05 eq) was dissolved in 10 mL of distilled MeOH and slowly added to the previous solution. The mixture was stirred at RT for 1 h, then MeI (1.6 mL, 15 eq) was added. Afterwards, the solution was extracted by DCM and washed several times with water, dried on magnesium sulfate and concentrated to give 0.9 g of red solid (97 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.03 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.86 (dd, 2H, ²J = 12.6 Hz, ³J = 5.8 Hz), 2.72 (t, 2H, ³J = 7.3 Hz), 2.67 (dd, 2H, ²J = 12.6 Hz, ³J = 7.3 Hz), 2.48 (s, 3H), 1.64 (m, 2H), 1.50 (m, 2H), 1.26 (m, 2H), 1.02 (d, 6H, ³J = 6.6 Hz), 0.92 (t, 6H, ³J = 7.3 Hz).

MS (MALDI-TOF) m/z = 539.2 (M^+); calc: 539.01

C3-dissymétrique

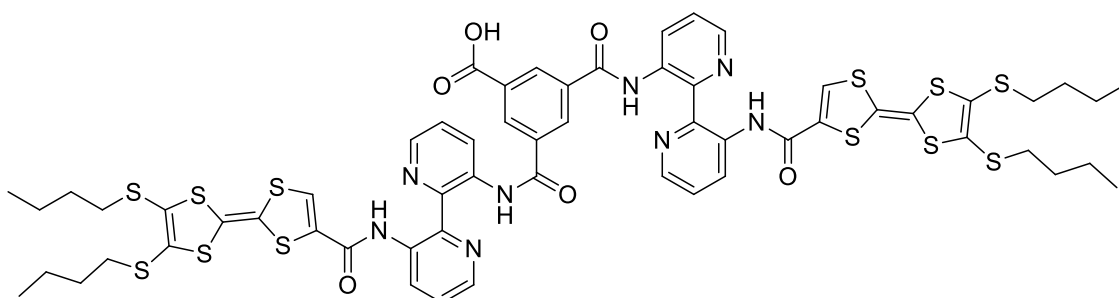
80



Butyl-TTF-DABP **55b** (0.53 g, 2 eq) and TEA (0.25 mL, 4 eq) were mixed in 5 mL of dry DCM and ice-cooled. Then, the dissymmetric core **79** in 5 mL of dry DCM was added dropwise. The solution was stirred at RT overnight. Afterwards, the solvent was removed and the solid was washed with water and acetone to give 0.48 g of red solid (79 %).

MS (MALDI-TOF) m/z = 1372.7 (M^+); calc : 1372.13

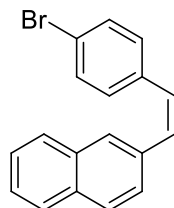
81



80 (0.48 g, 1 eq) was dissolved in dioxane/THF/DCM-MeOH and LiOH (42 mg, 5 eq) was added in 5 mL of water. The mixture was refluxed overnight. Then, it was acidified with oxalic acid. No desired product obtained.

C3-Hélicène

2-(4-bromostyryl)naphthalene **40** (StilbeneH4Br)



In a flask under argon atmosphere the phosphonium salt **4** (5.0 g, 1 eq) was dissolved in 100 mL of distilled THF and cooled at -78°C . Then, $n\text{-BuLi}$ (6.5 mL, 1.05 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at -78°C the solution was left to

warm at RT until the mixture became red. Then, it was cooled at -78 °C and the 4-bromobenzaldehyde **82** (1.9 g, 1 eq) was added. After 15 minutes at -78 °C, it was left to warm at RT for 3 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether) leading to 3.1 g of white solid (cis/trans mixture) (97 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **cis**: 7.80 (m, 1H), 7.74 (m, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.68 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.45 (m, 2H), 7.34 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.33 (t, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 1.5$ Hz), 7.15 (d, 2H, $^3J = 8.5$ Hz), 6.80 (d, 1H, $J_{\text{cis}} = 12.2$ Hz), 6.60 (d, 1H, $J_{\text{cis}} = 12.2$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): **cis**: 136.1, 134.4, 133.4, 132.6, 131.4, 130.9, 130.6, 129.2, 128.0, 127.9, 127.7, 127.6, 126.7, 126.13, 126.06, 121.0

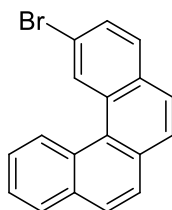
MS (MALDI-TOF) $m/z = 308.1$ (M^+); calc: 308.02

Elemental analysis of $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{Br}$:

Calculated: C 69.92, H 4.24, Br 25.84

Measured: C 69.93, H 4.15

2-bromo-[4]-helicene **42** (**H4Br**)



StilbeneH4Br **40** (0.7 g, 1 eq) and iodine (0.58 g, 1 eq) were dissolved in 750 mL of toluene. The solution was degazed and propylene oxide (7.8 mL, 50 eq) was added. The mixture was irradiated for 4 h. The procedure was repeated several times (2.41 g of stilbene in total). Afterwards, the united crudes were concentrated and purified by chromatography (petroleum ether) to give 2.07 g of white solid (86 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.29 (s, 1H), 9.05 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.04 (dd, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz), 7.93 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.89 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.86 (m, 2H), 7.83 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.70-7.78 (d+t, 2H), 7.67 (t, 1H, $^4J = 1.1$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 133.5, 131.9, 131.5, 131.4, 130.1, 130.0, 129.0, 128.7, 128.2, 127.34, 127.33, 127.0, 126.7, 126.4, 126.3, 126.1, 120.6

MS (MALDI-TOF) $m/z = 306.1$ (M^+); calc: 306.00

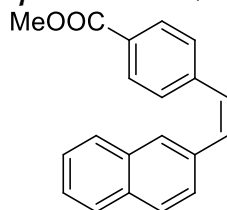
Elemental analysis of $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{Br}$:

Calculated: C 70.38, H 3.61, Br 26.01

Measured: C 70.38, H 3.49

MP: 87-88 °C

2-(methyl 4-styrylcarboxylate)-naphthalene 84 (StilbeneH4COOMe)



In a flask under argon atmosphere the phosphonium salt **4** (7.5 g, 1 eq) was dissolved in 150 mL of distilled THF and cooled at -78 °C. Then, n-BuLi (10.2 mL, 1.05 eq) was added giving an orange solution. After 15 minutes at -78 °C the solution was left to warm at RT until the mixture became red. Then, it was cooled at -78 °C and the methyl 4-formylbenzoate **83** (2.55 g, 1 eq) was added. After 15 minutes at -78 °C, it was left to warm at RT for 3 h. The mixture was concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/DCM 6:4) leading to 3.34 g of white solid (cis/trans mixture) (74 %).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **cis**: 7.90 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.78 (m, 1H), 7.72 (m, 2H), 7.66 (d, 1H, ³J = 8.5 Hz), 7.45 (m, 2H), 7.35 (d, 2H, ³J = 8.2 Hz), 7.31 (dd, 1H, ³J = 8.5 Hz, ⁴J = 1.5 Hz), 6.88 (d, 1H, J_{cis} = 12.2 Hz), 6.70 (d, 1H, J_{cis} = 12.2 Hz), 3.91 (s, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): **cis**: 166.9, 142.1, 134.2, 133.4, 132.7, 132.2, 129.5, 128.9, 128.6, 128.2, 128.0, 127.7, 127.6, 126.7, 126.2, 52.1

MS (MALDI-TOF) m/z = 288.2 (M⁺); calc: 288.12

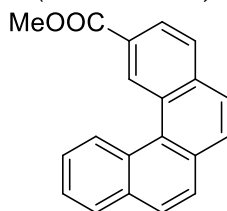
Elemental analysis of C₂₀H₁₆O₂:

Calculated: C 83.31, H 5.59, O 11.10

Measured: C 83.39, H 5.50

MP: **trans**: 160 °C; **cis**: 57 °C

2-methylcarboxylate-[4]-helicene 85 (H4COOMe)



StilbeneH4COOMe **84** (0.7 g, 1 eq) and iodine (0.62 g, 1 eq) were dissolved in 750 mL of toluene. The solution was degazed and propylene oxide (8.5 mL, 50 eq) was added. The mixture was irradiated for 4 h. The procedure was repeated several times

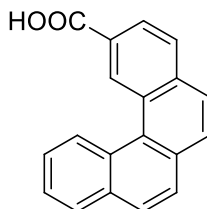
(3.3 g of stilbene in total). Afterwards, the united crudes were concentrated and purified by chromatography (petroleum ether/AcOEt 97:3) to give 2.07 g of colorless oil (70 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.98 (s, 1H), 9.10 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 8.23 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 8.06 (d, 2H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 7.96 (m, 3H), 7.86 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 7.78 (t, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 7.69 (t, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^4\text{J} = 1.5$ Hz), 4.05 (s, 3H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 167.6, 135.9, 133.7, 131.2, 130.6, 130.0, 129.6, 129.3, 128.6, 128.1, 128.0, 127.9, 127.4, 126.9, 126.8, 126.6, 126.3, 125.6, 52.4

MS (MALDI-TOF) $m/z = 286.2$ (M^+); calc: 286.10

Acid 2-carboxylic-[4]-helicene 86 (H_4COOH)



The ester H_4COOMe **85** (2.2 g, 7.7 mmol) was dissolved in THF (40 mL). A solution of lithium hydroxide (0.92 g, 38 mmol) in water (5 mL) was added. The mixture was stirred at RT overnight, then it was refluxed for 3 h. Afterwards, HCl was added in the cooled mixture until pH = 1 was reached. Then, the product was extracted in DCM, dried over magnesium sulfate and concentrated to give 1.9 g of pale yellow solid (90 %).

^1H NMR (300 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ (ppm): 9.91 (s, 1H), 9.13 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 8.25 (m, 2H), 8.17 (dd, 1H, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, $^4\text{J} = 1.3$ Hz), 8.11 (s, 2H), 8.08 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 8.00 (d, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz), 7.83 (td, 1H, $^3\text{J} = 8.5$ Hz, $^3\text{J} = 1.5$ Hz), 7.74 (td, 1H, $^3\text{J} = 8.0$ Hz, $^3\text{J} = 1.3$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{acetone-}d_6$) δ (ppm): 168.1, 137.0, 134.9, 132.4, 132.1, 130.8, 130.3, 129.88, 129.85, 129.2, 129.0, 128.4, 128.1, 127.8, 127.7, 127.4, 126.8

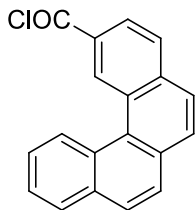
MS (ESI) $m/z = 270.81$ (M^-); calc: 272.08

Elemental analysis of $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_2$:

Calculated: C 83.81, H 4.44, O 11.75

Measured: C 83.29, H 4.31

2-carbonyl-[4]-helicene chloride 87 (H4COCl)

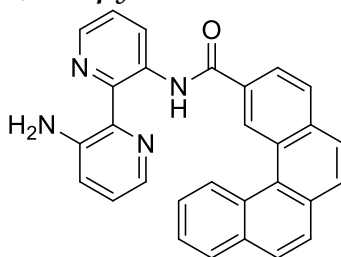


Under argon atmosphere, H4COOH **86** (0.5 g, 1 eq) was dissolved in 90 mL of dry THF and heated at 45 °C. Then, oxalyl chloride (0.5 mL, 3 eq) was added along with catalytic amount of pyridine in THF. The mixture was stirred at 45 °C for 3 h. Afterwards, the solvent was removed under argon and the compound directly used into the next step.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.99 (s, 1H), 9.03 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.25 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz), 8.11 (m, 1H), 8.08 (m, 1H), 8.04 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 8.00 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.96 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.88 (d, 1H, $^3J = 8.6$ Hz), 7.81 (td, 1H, $^4J = 1.3$ Hz), 7.72 (td, 1H, $^4J = 1.1$ Hz).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 168.8, 137.1, 134.0, 133.8, 131.4, 131.1, 130.2, 129.8, 129.5, 129.2, 128.8, 128.7, 128.1, 127.6, 127.2, 126.7, 126.6, 126.5, 126.1

2-(3-carboxylamino-3'-amino-2,2'-bipyridil)-[4]-helicene 88 (H4-DABP)

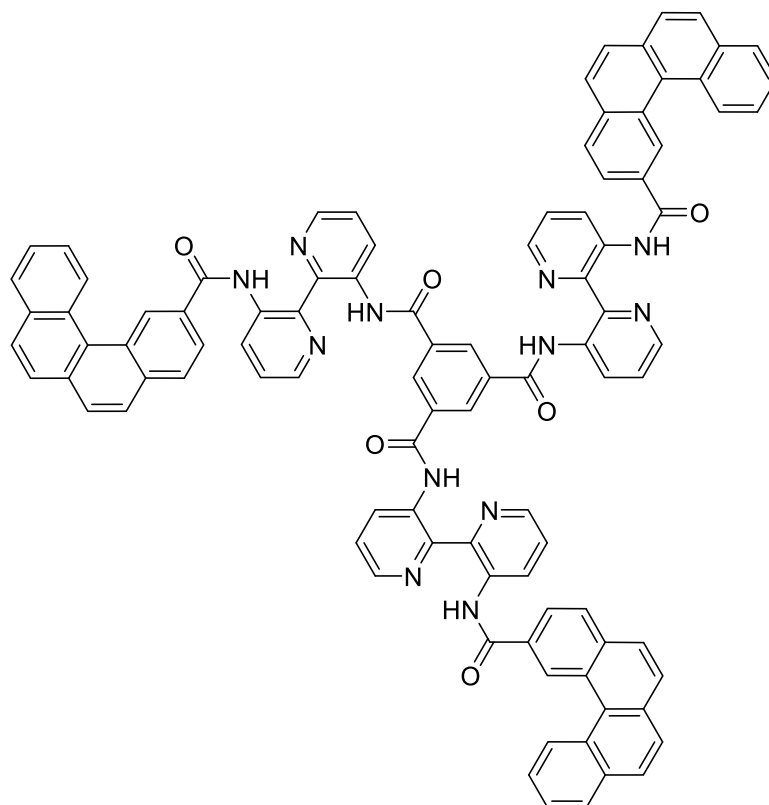


DABP (0.34 g, 1 eq) was put into 20 mL of dry DCM with TEA (0.26 mL, 1 eq) and ice-cooled. The H4COCl **87** was dissolved in 20 mL of dry DCM and added slowly to the previous solution. The mixture was left 2 h at 0 °C and then left to warm overnight. The mixture was then washed with water and brine, dried on magnesium sulfate and concentrated. Purification by chromatography (DCM) leads to 0.25 g of yellow solid (31 %).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 14.90 (s, 1H), 9.93 (s, 1H), 9.40 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 9.16 (m, 1H), 8.39 (dd, 1H, $^3J = 4.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 8.30 (dd, 1H, $^4J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 8.18 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 8.07 (dd, 1H, $^3J = 6.2$ Hz, $^3J = 3.2$ Hz), 7.99 (m, 3H), 7.89 (d, 1H, $^3J = 8.5$ Hz), 7.63 (dd, 2H, $^3J = 6.2$ Hz, $^3J = 3.2$ Hz), 7.56 (dd, 1H, $^3J = 4.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz), 7.38 (dd, 1H, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 4.5$ Hz), 7.09 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz), 6.93 (dd, 1H, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 4.5$ Hz), 6.61 (br s, 2H).

MS (MALDI-TOF) $m/z = 441.3$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$); calc: 440.16

C3-H4



H4-DABP **88** (0.25 g, 3 eq) was dissolved in 10 mL of dry DCM with TEA (80 μ L, 3 eq) and the solution was ice-cooling. Then, 1,3,5-benzenetricarbonyltrichloride (50 mg, 1 eq) in 5 mL of dry DCM was added slowly. The mixture was left 2 h at 0 °C and then left to warm overnight.

Annexe B :

Cristallographie

X-ray diffraction measurement were performed either on a Bruker Kappa CCD diffractometer, operating with a Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å) X-ray tube with a graphite monochromator or on an Agilent SuperNova diffractometer equipped with Atlas CCD detector and mirror monochromated micro-focus Cu-K α radiation ($\lambda = 1.54184$ Å). The structures were solved (SHELXS-97) by direct methods and refined (SHELXL-97) by full-matrix least-square procedures on F². All non-H atoms were refined with anisotropic displacement parameters, and hydrogen atoms were introduced at calculated position (riding model), included in structure factor calculations but not refined.

Details about data collection and solution refinement are given in the following pages for the structures below:

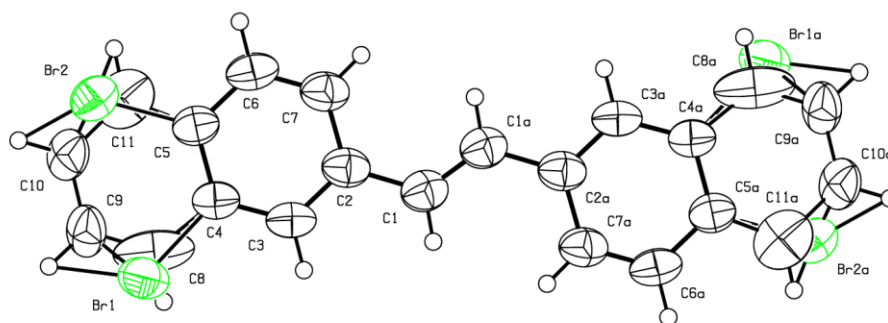
Chapitre 2 :

<i>Trans</i> -StilbèneH ₄ Br ₂	<i>trans</i> - 6
(EDT-TTF-H ₄) ₂ .(ClO ₄) ₂ .CH ₂ Cl ₂	sel de 1
(<i>R</i>)-TM-BEDT-TTF axial	(<i>R</i>)- 13 axial
<i>M</i> -(<i>R</i>)-DM-EDT-TTF-H ₄	<i>M</i> -(<i>R</i>)- 2
<i>M/P</i> -(<i>R</i>)-DM-EDT-TTF-H ₄	<i>M/P</i> -(<i>R</i>)- 2
<i>Trans</i> -stilbèneH ₄ Br ₂	<i>trans</i> - 40
<i>Trans</i> -stilbèneH ₄ COOMe	<i>trans</i> - 84
H ₄ Me	20
H ₆ (SCH ₂ CH ₂ CN) ₄	34
<i>Trans/trans</i> -bis-stilbène H ₅ Br ₄	<i>trans/trans</i> - 38

Chapitre 3 :

DABP-Phenoyl	66a
DABP-Toluyyl	67a
Toluyyl-DABP-Toluyyl	67b
DABP-Hexoyl	68a
C3-triazine-hexoyl	72

Trans-6



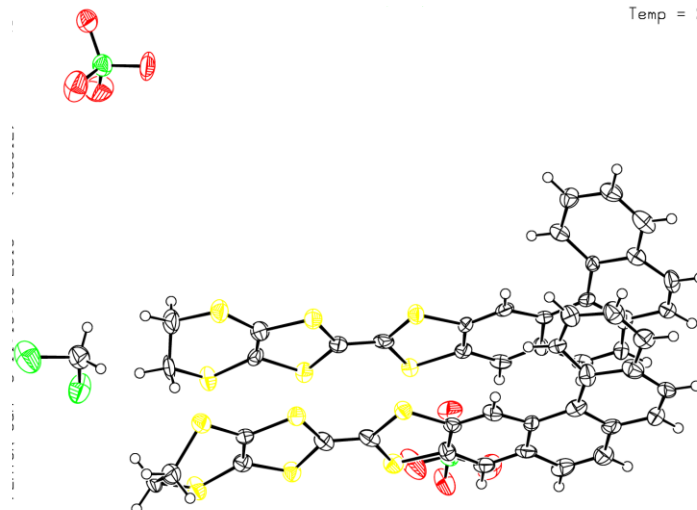
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₂ Br ₂
Formula weight	388.10
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 6.36167 Å α = 90 ° b = 7.71887 Å β = 93.0208 ° c = 15.230010 Å γ = 90 °
Volume	746.8112 Å ³
Z	2
Calculated density	1.726 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.414 mm ⁻¹
F ₀₀₀	380
Crystal size	0.35 × 0.09 × 0.05 mm
Theta range for data collection	3.21 to 27.49 °
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -9 ≤ k ≤ 10, -17 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	14830 / 1695 [R _{int} = 0.0453]
Completeness to theta = 27.49	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.763 and 0.454
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1695 / 0 / 118
Goodness-of-fit on F ²	1.148
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0614, wR ₂ = 0.1116
R indices all data	R ₁ = 0.0976, wR ₂ = 0.1242
Largest diff. peak and hole	0.240 and -0.235 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]

C1-C1	1.320(10)	C1-C1-C2	127.3(6)
C1-C2	1.476(7)	C1-C1-H1	116.3
C1-H1	0.9300	C2-C1-H1	116.3
C2-C3	1.371(7)	C3-C2-C7	118.1(5)
C2-C7	1.425(7)	C3-C2-C1	119.8(5)
C3-C4	1.399(7)	C7-C2-C1	122.1(5)
C3-H3	0.9300	C2-C3-C4	121.5(5)
C4-C5	1.394(7)	C2-C3-H3	119.2
C4-C8	1.45(2)	C4-C3-H3	119.2
C4-Br1	1.919(5)	C5-C4-C3	120.0(5)
C5-C11	1.37(2)	C5-C4-C8	113.9(11)
C5-C6	1.413(7)	C3-C4-C8	126.0(11)
C5-Br2	1.895(5)	C5-C4-Br1	121.7(4)
C6-C7	1.353(7)	C3-C4-Br1	118.3(4)
C6-H6	0.9300	C8-C4-Br1	9.2(9)
C7-H7	0.9300	C11-C5-C4	125.9(14)
C8-C9	1.27(3)	C11-C5-C6	115.5(15)
C8-H8	0.9300	C4-C5-C6	118.5(5)
C9-C10	1.416(17)	C11-C5-Br2	6.8(14)
C9-H9	0.9300	C4-C5-Br2	120.4(4)
C10-C11	1.43(3)	C6-C5-Br2	121.1(4)
C10-H10	0.9300	C7-C6-C5	120.8(5)
C11-H11	0.9300	C7-C6-H6	119.6
		C5-C6-H6	119.6
		C6-C7-C2	121.1(5)
		C6-C7-H7	119.5
		C2-C7-H7	119.5
		C9-C8-C4	124.3(16)
		C9-C8-H8	117.9
		C4-C8-H8	117.9
		C8-C9-C10	120.1(14)
		C8-C9-H9	120.0
		C10-C9-H9	120.0
		C9-C10-C11	121.0(14)
		C9-C10-H10	119.5
		C11-C10-H10	119.5
		C5-C11-C10	115(2)
		C5-C11-H11	122.6
		C10-C11-H11	122.6

(1)₂.(ClO₄)₂.CH₂Cl₂

Temp = 293



Empirical formula	C ₄₉ H ₃₀ Cl ₄ O ₈ S ₁₂
Formula weight	1273.25
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/a
Unit cell dimensions	a = 13.87014 Å α = 90 ° b = 21.414 Å β = 92.3511 ° c = 16.713 Å γ = 90 °
Volume	495714 Å ³
Z	4
Calculated density	1.706 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.802 mm ⁻¹
F ₀₀₀	2592
Crystal size	0.35 x 0.04 x 0.04 mm
Theta range for data collection	3.14 to 26.08 °
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 17, -26 ≤ k ≤ 25, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	50349 / 9735 [R _{int} = 0.3177]
Completeness to theta = 27.49	98.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.968 and 0.631
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9735 / 0 / 658
Goodness-of-fit on F ²	1.011
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.1007, wR ₂ = 0.1917
R indices all data	R ₁ = 0.2454, wR ₂ = 0.2549
Largest diff. peak and hole	0.606 and -0.581 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å]

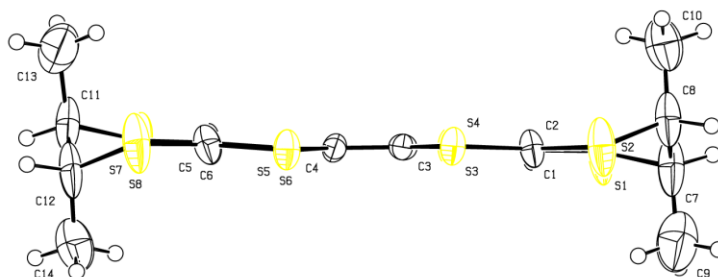
S5A-C6A	1.733(10)	C14A-H14A	0.9300	C13B-C12B	1.408(14)
S5A-C7A	1.771(10)	C12A-H12A	0.9300	C13B-C14B	1.433(14)
S3A-C5A	1.735(10)	C17A-C18A	1.387(15)	C4B-C3B	1.370(13)
S3A-C3A	1.758(10)	C17A-C16A	1.393(14)	C11B-C12B	1.345(14)
S2A-C4A	1.754(11)	C17A-H17A	0.9300	C11B-H11B	0.9300
S2A-C2A	1.812(12)	C18A-H18A	0.9300	C6B-C5B	1.408(14)
S6A-C6A	1.719(11)	C20A-H20A	0.9300	C15B-C14B	1.366(15)
S6A-C8A	1.753(9)	C1A-C2A	1.498(14)	C15B-C16B	1.414(14)
S4A-C5A	1.709(10)	C1A-H1A1	0.9700	C15B-H15B	0.9300
S4A-C4A	1.745(10)	C1A-H1A2	0.9700	C19B-H19B	0.9300
S1A-C3A	1.743(10)	C2A-H2A1	0.9700	C2B-C1B	1.499(15)
S1A-C1A	1.823(11)	C2A-H2A2	0.9700	C2B-H2B1	0.9700
C9A-C7A	1.365(12)	S1B-C3B	1.748(10)	C2B-H2B2	0.9700
C9A-C10A	1.390(13)	S1B-C1B	1.815(11)	C18B-C19B	1.403(14)
C9A-H9A	0.9300	S2B-C4B	1.752(10)	C18B-H18B	0.9300
C5A-C6A	1.402(13)	S2B-C2B	1.812(10)	C16B-C21B	1.451(14)
C23A-C24A	1.415(12)	S5B-C6B	1.711(11)	C21B-C20B	1.400(13)
C23A-C10A	1.455(12)	S5B-C7B	1.753(10)	C1B-H1B1	0.9700
C23A-C22A	1.464(12)	S3B-C3B	1.733(10)	C1B-H1B2	0.9700
C24A-C8A	1.365(12)	S4B-C5B	1.727(11)	C12B-H12B	0.9300
C24A-H24A	0.9300	S4B-C4B	1.748(10)	C20B-C19B	1.373(13)
C3A-C4A	1.351(14)	S6B-C6B	1.737(10)	C20B-H20B	0.9300
C13A-C22A	1.422(12)	S6B-C8B	1.766(10)	C14B-H14B	0.9300
C13A-C14A	1.427(13)	C9B-C7B	1.381(13)	Cl1-O4	1.428(8)
C13A-C12A	1.434(13)	C9B-C10B	1.408(14)	Cl1-O1	1.436(9)
C7A-C8A	1.409(13)	C9B-H9B	0.9300	Cl1-O2	1.443(8)
C22A-C21A	1.459(13)	C23B-C10B	1.426(13)	Cl1-O3	1.445(8)
C10A-C11A	1.463(13)	C23B-C24B	1.431(12)	Cl2-O6	1.422(8)
C19A-C20A	1.369(13)	C23B-C22B	1.492(13)	Cl2-O8	1.424(7)
C19A-C18A	1.412(14)	C8B-C24B	1.363(13)	Cl2-O7	1.431(8)
C19A-H19A	0.9300	C8B-C7B	1.425(13)	Cl2-O5	1.462(8)
C11A-C12A	1.341(13)	C24B-H24B	0.9300	Cl4-C1C	1.741(12)
C11A-H11A	0.9300	C17B-C18B	1.361(14)	Cl3-C1C	1.751(12)
C21A-C20A	1.423(13)	C17B-C16B	1.399(14)	C1C-H1C1	0.9700
C21A-C16A	1.436(13)	C17B-H17B	0.9300	C1C-H1C2	0.9700
C15A-C14A	1.346(14)	C10B-C11B	1.425(13)		
C15A-C16A	1.420(14)	C22B-C13B	1.418(13)		
C15A-H15A	0.9300	C22B-C21B	1.465(14)		

Bond angles [°]

C6A-S5A-C7A	95.1(5)	C16A-C21A-C22A	117.1(8)	C24A-C8A-C7A	121.5(8)
C5A-S3A-C3A	94.8(5)	C14A-C15A-C16A	122.0(9)	C24A-C8A-S6A	122.3(7)
C4A-S2A-C2A	99.5(5)	C14A-C15A-H15A	119.0	C7A-C8A-S6A	116.2(7)
C6A-S6A-C8A	95.7(5)	C16A-C15A-H15A	119.0	C12A-C11A-C10A	121.5(9)
C5A-S4A-C4A	95.4(5)	C15A-C14A-C13A	119.7(9)	C12A-C11A-H11A	119.2
C3A-S1A-C1A	99.8(5)	C15A-C14A-H14A	120.2	C10B-C23B-C24B	117.4(9)
C7A-C9A-C10A	120.2(8)	C13A-C14A-H14A	120.2	C1B-C2B-H2B2	108.3
C7A-C9A-H9A	119.9	C11A-C12A-C13A	121.2(9)	S2B-C2B-H2B2	108.3
C10A-C9A-H9A	119.9	C11A-C12A-H12A	119.4	H2B1-C2B-H2B2	107.4
C6A-C5A-S4A	121.4(7)	C13A-C12A-H12A	119.4	C4B-C3B-S3B	116.1(7)
C6A-C5A-S3A	122.3(7)	C18A-C17A-C16A	122.3(10)	C10B-C23B-C22B	117.6(8)
S4A-C5A-S3A	116.3(6)	C18A-C17A-H17A	118.8	C24B-C23B-C22B	124.9(9)
C24A-C23A-C10A	116.2(8)	C16A-C17A-H17A	118.8	C24B-C8B-C7B	121.6(9)
C24A-C23A-C22A	124.1(8)	C17A-C16A-C15A	120.0(10)	C24B-C8B-S6B	123.1(7)
C10A-C23A-C22A	119.7(8)	C17A-C16A-C21A	119.2(9)	C7B-C8B-S6B	115.3(7)
C8A-C24A-C23A	120.9(9)	C15A-C16A-C21A	120.4(9)	C8B-C24B-C23B	120.5(9)
C8A-C24A-H24A	119.5	C17A-C18A-C19A	117.5(9)	C9B-C10B-C11B	117.6(9)
C23A-C24A-H24A	119.5	C17A-C18A-H18A	121.2	C9B-C10B-C23B	120.9(9)
C4A-C3A-S1A	129.3(8)	C19A-C18A-H18A	121.2	C11B-C10B-C23B	121.5(9)
C4A-C3A-S3A	116.3(8)	C19A-C20A-C21A	119.9(9)	C13B-C22B-C21B	118.0(9)
S1A-C3A-S3A	114.4(6)	C19A-C20A-H20A	120.0	C13B-C22B-C23B	116.9(9)
C22A-C13A-C14A	120.8(9)	C21A-C20A-H20A	120.0	C21B-C22B-C23B	125.1(8)
C22A-C13A-C12A	121.4(9)	C2A-C1A-S1A	113.8(8)	C12B-C13B-C22B	121.8(9)
C14A-C13A-C12A	117.8(8)	C2A-C1A-H1A1	108.8	C12B-C13B-C14B	117.9(9)
C9A-C7A-C8A	119.7(8)	S1A-C1A-H1A1	108.8	C22B-C13B-C14B	120.3(10)
C9A-C7A-S5A	124.6(7)	C2A-C1A-H1A2	108.8	C3B-C4B-S4B	116.7(7)
C8A-C7A-S5A	115.6(7)	S1A-C1A-H1A2	108.8	C3B-C4B-S2B	126.2(8)
C13A-C22A-C21A	118.7(8)	H1A1-C1A-H1A2	107.7	S4B-C4B-S2B	117.0(6)
C13A-C22A-C23A	117.0(8)	C3A-C4A-S4A	117.1(8)	C12B-C11B-C10B	119.8(9)
C21A-C22A-C23A	124.3(8)	C3A-C4A-S2A	129.0(8)	C12B-C11B-H11B	120.1
C9A-C10A-C23A	121.1(8)	S4A-C4A-S2A	113.7(6)	C10B-C11B-H11B	120.1
C9A-C10A-C11A	121.0(8)	C1A-C2A-S2A	113.4(8)	C5B-C6B-S5B	120.4(7)
C23A-C10A-C11A	117.7(8)	C1A-C2A-H2A1	108.9	C5B-C6B-S6B	121.5(8)
C20A-C19A-C18A	122.6(9)	S2A-C2A-H2A1	108.9	S5B-C6B-S6B	118.0(6)
C20A-C19A-H19A	118.7	C1A-C2A-H2A2	108.9	C6B-C5B-S3B	120.5(8)
C18A-C19A-H19A	118.7	S2A-C2A-H2A2	108.9	C6B-C5B-S4B	124.0(7)
C5A-C6A-S6A	120.2(7)	H2A1-C2A-H2A2	107.7	S3B-C5B-S4B	115.5(6)
C5A-C6A-S5A	122.3(8)	C3B-S1B-C1B	104.9(5)		
S6A-C6A-S5A	117.4(6)	C10B-C9B-H9B	119.9		
C8B-C24B-H24B	119.8	S1B-C1B-H1B1	108.7		
C23B-C24B-H24B	119.8	C2B-C1B-H1B2	108.7		
C18B-C17B-C16B	122.5(10)	S1B-C1B-H1B2	108.7		
C18B-C17B-H17B	118.7	H1B1-C1B-H1B2	107.6		
C16B-C17B-H17B	118.7	C11B-C12B-C13B	122.0(9)		
C14B-C15B-C16B	119.1(10)	O4-Cl1-O1	109.5(6)		
C14B-C15B-H15B	120.5	O4-Cl1-O2	109.7(6)		

C16B-C15B-H15B	120.5	O1-Cl1-O2	108.9(5)
C1B-C2B-S2B	115.9(8)	O4-Cl1-O3	108.7(5)
C1B-C2B-H2B1	108.3	O1-Cl1-O3	108.7(6)
S2B-C2B-H2B1	108.3	O2-Cl1-O3	111.3(5)
C10A-C11A-H11A	119.2	O6-Cl2-O8	111.0(4)
C20A-C21A-C16A	118.2(8)	O6-Cl2-O7	111.0(5)
C20A-C21A-C22A	124.3(8)	O8-Cl2-O7	109.6(5)
C17B-C18B-C19B	118.2(10)	O6-Cl2-O5	108.4(6)
C17B-C18B-H18B	120.9	O8-Cl2-O5	108.8(5)
C19B-C18B-H18B	120.9	O7-Cl2-O5	108.1(5)
C17B-C16B-C15B	119.2(10)	Cl4-C1C-Cl3	112.3(6)
C17B-C16B-C21B	119.3(10)	Cl4-C1C-H1C1	109.1
C15B-C16B-C21B	121.3(10)	Cl3-C1C-H1C1	109.1
C20B-C21B-C16B	116.1(9)	Cl4-C1C-H1C2	109.1
C20B-C21B-C22B	125.5(9)	Cl3-C1C-H1C2	109.1
C16B-C21B-C22B	118.1(9)	H1C1-C1C-H1C2	107.9
C2B-C1B-S1B	114.1(7)	C15B-C14B-C13B	122.4(10)
C2B-C1B-H1B1	108.7	C15B-C14B-H14B	118.8
C11B-C12B-H12B	119.0	C13B-C14B-H14B	118.8
C13B-C12B-H12B	119.0		
C19B-C20B-C21B	122.2(9)		
C19B-C20B-H20B	118.9		
C21B-C20B-H20B	118.9		
C20B-C19B-C18B	121.1(10)		
C20B-C19B-H19B	119.4		
C18B-C19B-H19B	119.4		
C4B-S2B-C2B	96.5(5)		
C6B-S5B-C7B	95.4(5)		
C5B-S3B-C3B	96.3(5)		
C5B-S4B-C4B	95.4(5)		
C6B-S6B-C8B	94.9(5)		
C7B-C9B-C10B	120.2(9)		
C7B-C9B-H9B	119.9		
C4B-C3B-S1B	128.2(8)		
S3B-C3B-S1B	115.7(6)		
C9B-C7B-C8B	119.1(9)		
C9B-C7B-S5B	124.7(8)		
C8B-C7B-S5B	116.3(7)		

(R)-13-axial

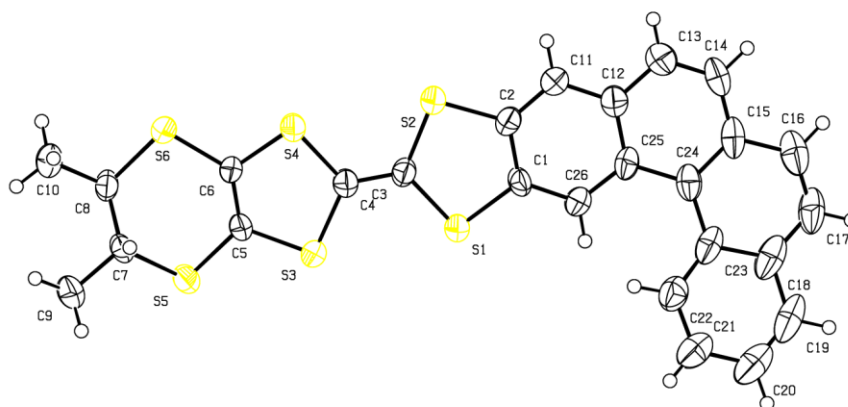


Empirical formula	C ₁₄ H ₁₆ S ₈
Formula weight	440.75
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁
Unit cell dimensions	$a = 6.44283 \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 13.6122 \text{ Å}$ $\beta = 91.7225^\circ$ $c = 11.875912 \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	1041.0219 Å ³
Z	2
Calculated density	1.406 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.851 mm ⁻¹
F ₀₀₀	456
Crystal size	0.41 × 0.21 × 0.18 mm
Theta range for data collection	.64 to 27.56 °
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 6, -16 ≤ k ≤ 17, -14 ≤ l ≤ 15
Reflections collected / unique	8267 / 4230 [R _{int} = 0.0240]
Completeness to theta = 27.49	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.858 and 0.701
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4230 / 1 / 199
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0405, wR ₂ = 0.0926
R indices all data	R ₁ = 0.0733, wR ₂ = 0.1077
Largest diff. peak and hole	0.526 and -0.586 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]

S4-C2	1.750(6)	C2-S4-C3	95.8(3)	C10-C8-C7	114.9(5)
S4-C3	1.761(6)	C3-S3-C1	95.4(3)	C10-C8-S2	112.5(4)
S3-C3	1.760(5)	C4-S6-C6	94.3(3)	C7-C8-S2	110.8(4)
S3-C1	1.768(6)	C4-S5-C5	94.5(3)	C10-C8-H8	106.0
S6-C4	1.753(5)	C2-S2-C8	99.8(3)	C7-C8-H8	106.0
S6-C6	1.755(7)	C5-S7-C11	101.0(3)	S2-C8-H8	106.0
S5-C4	1.744(5)	C1-S1-C7	100.9(3)	C12-C11-C13	114.7(5)
S5-C5	1.757(6)	C6-S8-C12	99.2(3)	C12-C11-S7	111.7(4)
S2-C2	1.742(6)	C4-C3-S3	122.5(3)	C13-C11-S7	112.4(5)
S2-C8	1.825(6)	C4-C3-S4	123.4(3)	C12-C11-H11	105.7
S7-C5	1.753(6)	S3-C3-S4	114.0(4)	C13-C11-H11	105.7
S7-C11	1.823(5)	C1-C2-S2	128.7(4)	S7-C11-H11	105.7
S1-C1	1.745(6)	C1-C2-S4	117.6(4)	C14-C12-C11	113.1(5)
S1-C7	1.824(6)	S2-C2-S4	113.7(3)	C14-C12-S8	113.2(5)
S8-C6	1.762(7)	C6-C5-S7	130.3(5)	C11-C12-S8	111.8(5)
S8-C12	1.821(6)	C6-C5-S5	117.5(4)	C14-C12-H12	106.0
C3-C4	1.338(4)	S7-C5-S5	112.1(3)	C11-C12-H12	106.0
C2-C1	1.335(7)	C2-C1-S1	129.2(4)	S8-C12-H12	106.0
C5-C6	1.324(7)	C2-C1-S3	117.2(4)	C12-C14-H14A	109.5
C10-C8	1.508(10)	S1-C1-S3	113.6(3)	C12-C14-H14B	109.5
C10-H10A	0.9600	C3-C4-S5	122.0(3)	H14A-C14-H14B	109.5
C10-H10B	0.9600	C3-C4-S6	122.4(3)	C12-C14-H14C	109.5
C10-H10C	0.9600	S5-C4-S6	115.6(3)	H14A-C14-H14C	109.5
C9-C7	1.509(12)	C5-C6-S6	117.9(5)	H14B-C14-H14C	109.5
C9-H9A	0.9600	C5-C6-S8	127.6(5)	C11-C13-H13A	109.5
C9-H9B	0.9600	S6-C6-S8	114.4(3)	C11-C13-H13B	109.5
C9-H9C	0.9600	C8-C10-H10A	109.5	H13A-C13-H13B	109.5
C7-C8	1.528(8)	C8-C10-H10B	109.5	C11-C13-H13C	109.5
C7-H7	0.9800	H10A-C10-H10B	109.5	H13A-C13-H13C	109.5
C8-H8	0.9800	C8-C10-H10C	109.5	H13B-C13-H13C	109.5
C11-C12	1.525(9)	H10A-C10-H10C	109.5		
C11-C13	1.526(10)	H10B-C10-H10C	109.5		
C11-H11	0.9800	C7-C9-H9A	109.5		
C12-C14	1.500(11)	C7-C9-H9B	109.5		
C12-H12	0.9800	H9A-C9-H9B	109.5		
C14-H14A	0.9600	C7-C9-H9C	109.5		
C14-H14B	0.9600	H9A-C9-H9C	109.5		
C14-H14C	0.9600	H9B-C9-H9C	109.5		
C13-H13A	0.9600	C9-C7-C8	114.8(6)		
C13-H13B	0.9600	C9-C7-S1	110.9(5)		
C13-H13C	0.9600	C8-C7-S1	111.9(5)		
		C9-C7-H7	106.2		
		C8-C7-H7	106.2		
		S1-C7-H7	106.2		

(R)-M-2

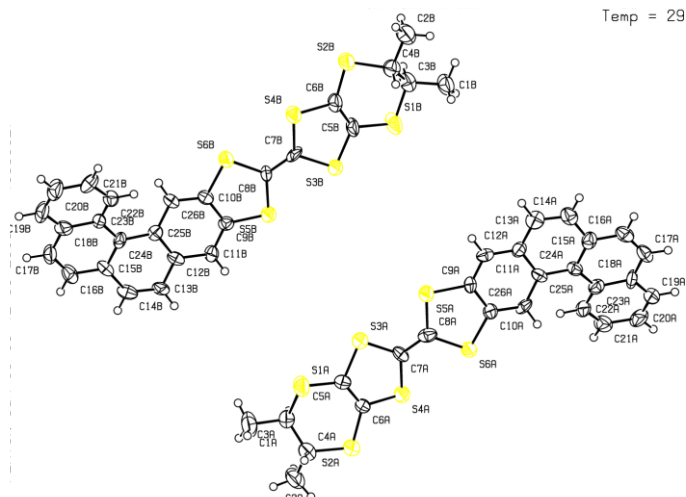


Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ S ₆
Formula weight	522.76
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 6.3519 Å α = 90 ° b = 6.8468 Å β = 92.602 ° c = 26.395 Å γ = 90 °
Volume	1146.2 Å ³
Z	2
Calculated density	1.515 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.611 mm ⁻¹
F ₀₀₀	540
Crystal size	0.34 x 0.06 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.32 to 27.52 °
Limiting indices	-8 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 8, -28 ≤ l ≤ 34
Reflections collected / unique	12655 / 4598 [R _{int} = 0.0779]
Completeness to theta = 27.49	97.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.982 and 0.552
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4598 / 1 / 289
Goodness-of-fit on F ²	1.073
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0640, wR ₂ = 0.1444
R indices all data	R ₁ = 0.0952, wR ₂ = 0.1583
Largest diff. peak and hole	0.727 and -0.332 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]

C1-C26	1.386(8)	C22-H22	0.9300	C13-C12-C11	119.6(6)
C1-C2	1.409(8)	C23-C24	1.478(10)	C13-C12-C25	120.1(6)
C1-S1	1.753(6)	C24-C25	1.458(8)	C11-C12-C25	120.2(6)
C2-C11	1.371(8)	C25-C26	1.403(8)	C14-C13-C12	120.4(7)
C2-S2	1.752(6)	C26-H26	0.9300	C14-C13-H13	119.8
C3-C4	1.332(7)			C12-C13-H13	119.8
C3-S1	1.756(6)	C26-C1-C2	119.9(5)	C13-C14-C15	122.1(6)
C3-S2	1.763(6)	C26-C1-S1	123.6(5)	C13-C14-H14	118.9
C4-S3	1.757(6)	C2-C1-S1	116.6(4)	C15-C14-H14	118.9
C4-S4	1.765(6)	C11-C2-C1	120.4(5)	C24-C15-C14	120.3(5)
C5-C6	1.344(8)	C11-C2-S2	123.0(5)	C24-C15-C16	120.8(7)
C5-S3	1.743(6)	C1-C2-S2	116.5(4)	C14-C15-C16	118.8(7)
C5-S5	1.745(6)	C4-C3-S1	123.0(5)	C17-C16-C15	120.7(7)
C6-S6	1.749(6)	C4-C3-S2	121.6(4)	C17-C16-H16	119.6
C6-S4	1.756(6)	S1-C3-S2	115.4(3)	C15-C16-H16	119.6
C7-C8	1.519(9)	C3-C4-S3	123.8(4)	C16-C17-C18	120.8(6)
C7-C9	1.530(8)	C3-C4-S4	122.5(5)	C16-C17-H17	119.6
C7-S5	1.817(6)	S3-C4-S4	113.7(3)	C18-C17-H17	119.6
C7-H7	0.9800	C6-C5-S3	117.4(4)	C17-C18-C23	121.3(8)
C8-C10	1.531(8)	C6-C5-S5	125.9(4)	C17-C18-C19	121.1(7)
C8-S6	1.826(6)	S3-C5-S5	116.6(3)	C23-C18-C19	117.6(8)
C8-H8	0.9800	C5-C6-S6	128.9(5)	C20-C19-C18	123.3(7)
C9-H9A	0.9600	C5-C6-S4	117.2(4)	C20-C19-H19	118.3
C9-H9B	0.9600	S6-C6-S4	113.9(3)	C18-C19-H19	118.3
C9-H9C	0.9600	C8-C7-C9	112.0(5)	C19-C20-C21	118.2(8)
C10-H10A	0.9600	C8-C7-S5	112.3(4)	C19-C20-H20	120.9
C10-H10B	0.9600	C9-C7-S5	105.5(4)	C21-C20-H20	120.9
C10-H10C	0.9600	C8-C7-H7	109.0	C22-C21-C20	120.8(8)
C11-C12	1.418(8)	C9-C7-H7	109.0	C22-C21-H21	119.6
C11-H11	0.9300	S5-C7-H7	109.0	C20-C21-H21	119.6
C12-C13	1.412(9)	C7-C8-C10	113.5(5)	C23-C22-H22	118.7
C12-C25	1.429(9)	C7-C8-S6	114.1(4)	C22-C23-C18	116.9(7)
C13-C14	1.332(9)	C10-C8-S6	104.6(5)	C22-C23-C24	125.2(5)
C13-H13	0.9300	C7-C8-H8	108.1	C18-C23-C24	117.6(7)
C14-C15	1.413(10)	C10-C8-H8	108.1	C15-C24-C25	117.4(6)
C14-H14	0.9300	S6-C8-H8	108.1	C15-C24-C23	118.0(5)
C15-C24	1.412(9)	C7-C9-H9A	109.5	C25-C24-C23	124.6(6)
C15-C16	1.429(9)	C7-C9-H9B	109.5	C26-C25-C12	117.3(5)
C16-C17	1.351(11)	H9A-C9-H9B	109.5	C26-C25-C24	124.2(6)
C16-H16	0.9300	C7-C9-H9C	109.5	C12-C25-C24	118.4(6)
C17-C18	1.413(11)	H9A-C9-H9C	109.5	C1-C26-C25	121.6(6)
C17-H17	0.9300	H9B-C9-H9C	109.5	C1-C26-H26	119.2
C18-C23	1.422(8)	C8-C10-H10A	109.5	C25-C26-H26	119.2
C18-C19	1.434(12)	C8-C10-H10B	109.5	C1-S1-C3	95.8(3)
C19-C20	1.352(12)	H10A-C10-H10B	109.5	C2-S2-C3	95.7(3)
C19-H19	0.9300	C8-C10-H10C	109.5	C5-S3-C4	94.8(3)
C20-C21	1.394(11)	H10A-C10-H10C	109.5	C6-S4-C4	94.4(3)
C20-H20	0.9300	H10B-C10-H10C	109.5	C5-S5-C7	100.5(3)
C21-C22	1.361(10)	C2-C11-C12	120.0(6)	C6-S6-C8	104.8(3)
C21-H21	0.9300	C2-C11-H11	120.0	C21-C22-C23	122.6(7)
C22-C23	1.417(10)	C12-C11-H11	120.0	C21-C22-H22	118.7

(R)-M/P-2



Empirical formula	C ₂₆ H ₁₈ S ₆
Formula weight	522.76
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2
Unit cell dimensions	a = 32.3373 Å α = 90 ° b = 6.33604 Å β = 118.7218 ° c = 25.7042 Å γ = 90 °
Volume	4618.57 Å ³
Z	8
Calculated density	1.504 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.607 mm ⁻¹
F ₀₀₀	2160
Crystal size	0.42 × 0.06 × 0.06 mm
Theta range for data collection	2.03 to 27.51 °
Limiting indices	-41 ≤ h ≤ 41, -7 ≤ k ≤ 8, -33 ≤ l ≤ 32
Reflections collected / unique	28364 / 10346 [R _{int} = 0.0579]
Completeness to theta = 27.49	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.964 and 0.876
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10346 / 1 / 577
Goodness-of-fit on F ²	1.025
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0529, wR ₂ = 0.0888
R indices all data	R ₁ = 0.1517, wR ₂ = 0.1102
Largest diff. peak and hole	0.397 and -0.316 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å]

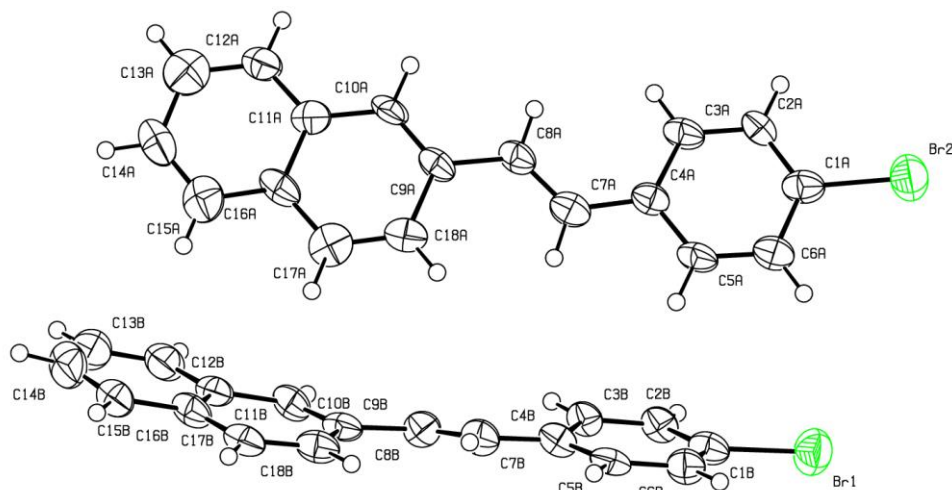
S3A-C7A	1.750(7)	C18A-C19A	1.411(9)	C10B-C9B	1.403(9)
S3A-C5A	1.776(7)	C18A-C17A	1.411(11)	C11B-C9B	1.371(9)
S6A-C10A	1.770(7)	C13A-C14A	1.359(11)	C11B-C12B	1.433(10)
S6A-C8A	1.776(8)	C13A-C12A	1.422(10)	C11B-H11B	0.9300
S4A-C6A	1.715(7)	C13A-H13A	0.9300	C24B-C15B	1.398(10)
S4A-C7A	1.760(7)	C14A-H14A	0.9300	C24B-C25B	1.455(9)
S5A-C8A	1.778(7)	C16A-C17A	1.340(9)	C24B-C23B	1.467(9)
S5A-C9A	1.783(7)	C16A-H16A	0.9300	C25B-C12B	1.428(8)
S1A-C5A	1.745(7)	C22A-C21A	1.384(8)	C25B-C26B	1.443(9)
S1A-C3A	1.843(6)	C22A-H22A	0.9300	C26B-H26B	0.9300
S2A-C6A	1.724(7)	C21A-C20A	1.436(13)	C5B-C6B	1.315(8)
S2A-C4A	1.793(6)	C21A-H21A	0.9300	C7B-C8B	1.359(9)
C2A-C4A	1.517(9)	C17A-H17A	0.9300	C14B-C13B	1.331(11)
C2A-H2A1	0.9600	C19A-C20A	1.344(12)	C14B-C15B	1.449(9)
C2A-H2A2	0.9600	C19A-H19A	0.9300	C14B-H14B	0.9300
C2A-H2A3	0.9600	C20A-H20A	0.9300	C12B-C13B	1.418(10)
C1A-C3A	1.538(8)	S3B-C5B	1.740(7)	C23B-C22B	1.423(10)
C1A-H1A1	0.9600	S3B-C7B	1.770(7)	C23B-C18B	1.435(11)
C1A-H1A2	0.9600	S5B-C9B	1.733(8)	C15B-C16B	1.428(10)
C1A-H1A3	0.9600	S5B-C8B	1.735(7)	C13B-H13B	0.9300
C4A-C3A	1.530(7)	S6B-C8B	1.748(7)	C16B-C17B	1.341(9)
C4A-H4A	0.9800	S6B-C10B	1.752(7)	C16B-H16B	0.9300
C3A-H3A	0.9800	S4B-C7B	1.757(7)	C22B-C21B	1.353(8)
C11A-C9A	1.367(9)	S4B-C6B	1.809(7)	C22B-H22B	0.9300
C11A-C12A	1.382(10)	S1B-C5B	1.746(7)	C18B-C19B	1.404(9)
C11A-H11A	0.9300	S1B-C3B	1.799(6)	C18B-C17B	1.420(11)
C10A-C26A	1.357(9)	S2B-C6B	1.737(8)	C17B-H17B	0.9300
C10A-C9A	1.408(9)	S2B-C4B	1.816(6)	C19B-C20B	1.373(12)
C24A-C15A	1.423(10)	C3B-C1B	1.511(10)	C19B-H19B	0.9300
C24A-C23A	1.453(9)	C3B-C4B	1.513(6)	C21B-C20B	1.376(12)
C24A-C25A	1.453(9)	C3B-H3B	0.9800	C21B-H21B	0.9300
C25A-C26A	1.397(9)	C4B-C2B	1.514(8)	C20B-H20B	0.9300
C25A-C12A	1.433(9)	C4B-H4B	0.9800		
C26A-H26A	0.9300	C1B-H1B1	0.9600		
C5A-C6A	1.358(8)	C1B-H1B2	0.9600		
C7A-C8A	1.307(10)	C1B-H1B3	0.9600		
C23A-C22A	1.408(10)	C2B-H2B1	0.9600		
C23A-C18A	1.434(11)	C2B-H2B2	0.9600		
C15A-C14A	1.419(9)	C2B-H2B3	0.9600		
C15A-C16A	1.425(11)	C10B-C26B	1.382(9)		

Bond angles [°]

C7A-S3A-C5A	93.9(3)	C8A-C7A-S3A	123.2(5)
C10A-S6A-C8A	97.4(4)	C8A-C7A-S4A	122.5(5)
C6A-S4A-C7A	94.3(3)	S3A-C7A-S4A	114.2(4)
C8A-S5A-C9A	96.4(4)	C5A-C6A-S4A	118.7(5)
C5A-S1A-C3A	98.4(3)	C5A-C6A-S2A	124.8(6)
C6A-S2A-C4A	108.1(3)	S4A-C6A-S2A	116.6(4)
C4A-C2A-H2A1	109.5	C11A-C9A-C10A	119.5(7)
C4A-C2A-H2A2	109.5	C11A-C9A-S5A	123.7(6)
H2A1-C2A-H2A2	109.5	C10A-C9A-S5A	116.6(5)
C4A-C2A-H2A3	109.5	C7A-C8A-S6A	123.2(6)
H2A1-C2A-H2A3	109.5	C7A-C8A-S5A	123.1(6)
H2A2-C2A-H2A3	109.5	S6A-C8A-S5A	113.6(5)
C3A-C1A-H1A1	109.5	C22A-C23A-C18A	117.9(7)
C3A-C1A-H1A2	109.5	C22A-C23A-C24A	122.1(8)
H1A1-C1A-H1A2	109.5	C18A-C23A-C24A	119.6(8)
C3A-C1A-H1A3	109.5	C14A-C15A-C24A	122.2(8)
H1A1-C1A-H1A3	109.5	C14A-C15A-C16A	117.0(8)
H1A2-C1A-H1A3	109.5	C24A-C15A-C16A	120.6(7)
C2A-C4A-C3A	111.3(6)	C19A-C18A-C17A	122.7(8)
C2A-C4A-S2A	104.9(4)	C19A-C18A-C23A	118.1(8)
C3A-C4A-S2A	115.5(4)	C17A-C18A-C23A	119.1(7)
C2A-C4A-H4A	108.3	C14A-C13A-C12A	121.2(7)
C3A-C4A-H4A	108.3	C14A-C13A-H13A	119.4
S2A-C4A-H4A	108.3	C12A-C13A-H13A	119.4
C4A-C3A-C1A	112.2(5)	C13A-C14A-C15A	119.7(7)
C4A-C3A-S1A	112.0(4)	C13A-C14A-H14A	120.1
C1A-C3A-S1A	105.1(4)	C15A-C14A-H14A	120.1
C4A-C3A-H3A	109.1	C17A-C16A-C15A	120.7(8)
C1A-C3A-H3A	109.1	C17A-C16A-H16A	119.6
S1A-C3A-H3A	109.1	C15A-C16A-H16A	119.6
C9A-C11A-C12A	121.5(7)	C11A-C12A-C13A	121.0(7)
C9A-C11A-H11A	119.2	C11A-C12A-C25A	119.1(7)
C12A-C11A-H11A	119.2	C13A-C12A-C25A	119.6(7)
C26A-C10A-C9A	119.7(7)	C21A-C22A-C23A	122.6(8)
C26A-C10A-S6A	124.7(6)	C21A-C22A-H22A	118.7
C9A-C10A-S6A	115.6(5)	C23A-C22A-H22A	118.7
C15A-C24A-C23A	117.1(7)	C22A-C21A-C20A	118.3(8)
C15A-C24A-C25A	116.2(6)	C22A-C21A-H21A	120.8
C23A-C24A-C25A	126.6(7)	C20A-C21A-H21A	120.8
C26A-C25A-C12A	117.6(7)	C16A-C17A-C18A	121.9(8)
C26A-C25A-C24A	123.2(7)	C16A-C17A-H17A	119.1
C12A-C25A-C24A	119.2(7)	C18A-C17A-H17A	119.1
C10A-C26A-C25A	122.1(7)	C20A-C19A-C18A	123.2(9)
C10A-C26A-H26A	119.0	C20A-C19A-H19A	118.4
C25A-C26A-H26A	119.0	C18A-C19A-H19A	118.4
C6A-C5A-S1A	128.4(6)	C19A-C20A-C21A	119.6(8)
C6A-C5A-S3A	115.5(5)	C19A-C20A-H20A	120.2
S1A-C5A-S3A	116.1(4)	C21A-C20A-H20A	120.2

C5B-S3B-C7B	94.2(3)	C8B-C7B-S4B	123.9(5)
C9B-S5B-C8B	95.6(3)	C8B-C7B-S3B	122.7(5)
C8B-S6B-C10B	94.9(3)	S4B-C7B-S3B	113.4(4)
C7B-S4B-C6B	94.2(3)	C11B-C9B-C10B	119.1(7)
C5B-S1B-C3B	106.1(3)	C11B-C9B-S5B	124.1(6)
C6B-S2B-C4B	98.4(3)	C10B-C9B-S5B	116.8(5)
C1B-C3B-C4B	111.1(5)	C7B-C8B-S5B	122.3(5)
C1B-C3B-S1B	105.8(5)	C7B-C8B-S6B	121.2(5)
C4B-C3B-S1B	114.8(4)	S5B-C8B-S6B	116.4(4)
C1B-C3B-H3B	108.3	C13B-C14B-C15B	122.4(7)
C4B-C3B-H3B	108.3	C13B-C14B-H14B	118.8
S1B-C3B-H3B	108.3	C15B-C14B-H14B	118.8
C3B-C4B-C2B	112.4(5)	C13B-C12B-C25B	120.1(7)
C3B-C4B-S2B	112.6(4)	C13B-C12B-C11B	119.1(7)
C2B-C4B-S2B	105.1(4)	C25B-C12B-C11B	120.8(7)
C3B-C4B-H4B	108.9	C22B-C23B-C18B	115.1(7)
C2B-C4B-H4B	108.9	C22B-C23B-C24B	127.1(7)
S2B-C4B-H4B	108.9	C18B-C23B-C24B	117.5(8)
C3B-C1B-H1B1	109.5	C24B-C15B-C16B	121.0(7)
C3B-C1B-H1B2	109.5	C24B-C15B-C14B	118.9(7)
H1B1-C1B-H1B2	109.5	C16B-C15B-C14B	120.2(7)
C3B-C1B-H1B3	109.5	C14B-C13B-C12B	119.9(7)
H1B1-C1B-H1B3	109.5	C14B-C13B-H13B	120.1
H1B2-C1B-H1B3	109.5	C12B-C13B-H13B	120.1
C4B-C2B-H2B1	109.5	C17B-C16B-C15B	120.4(8)
C4B-C2B-H2B2	109.5	C17B-C16B-H16B	119.8
H2B1-C2B-H2B2	109.5	C15B-C16B-H16B	119.8
C4B-C2B-H2B3	109.5	C21B-C22B-C23B	122.0(8)
H2B1-C2B-H2B3	109.5	C21B-C22B-H22B	119.0
H2B2-C2B-H2B3	109.5	C23B-C22B-H22B	119.0
C26B-C10B-C9B	123.0(6)	C19B-C18B-C17B	118.2(8)
C26B-C10B-S6B	120.7(6)	C19B-C18B-C23B	121.3(8)
C9B-C10B-S6B	116.3(5)	C17B-C18B-C23B	120.2(7)
C9B-C11B-C12B	120.2(7)	C16B-C17B-C18B	121.4(8)
C9B-C11B-H11B	119.9	C16B-C17B-H17B	119.3
C12B-C11B-H11B	119.9	C18B-C17B-H17B	119.3
C15B-C24B-C25B	118.5(7)	C20B-C19B-C18B	119.8(9)
C15B-C24B-C23B	118.3(7)	C20B-C19B-H19B	120.1
C25B-C24B-C23B	123.1(7)	C18B-C19B-H19B	120.1
C12B-C25B-C26B	116.9(6)	C22B-C21B-C20B	121.9(9)
C12B-C25B-C24B	118.6(7)	C22B-C21B-H21B	119.1
C26B-C25B-C24B	124.5(7)	C20B-C21B-H21B	119.1
C10B-C26B-C25B	119.4(7)	C5B-C6B-S2B	130.6(6)
C10B-C26B-H26B	120.3	C5B-C6B-S4B	115.0(6)
C25B-C26B-H26B	120.3	S2B-C6B-S4B	114.0(4)
C6B-C5B-S3B	119.8(5)	C19B-C20B-C21B	119.7(8)
C6B-C5B-S1B	125.0(6)	C19B-C20B-H20B	120.1
S3B-C5B-S1B	115.2(4)	C21B-C20B-H20B	120.1

Trans-40



Empirical formula	C ₃₆ H ₂₆ Br ₂
Formula weight	618.39
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2
Unit cell dimensions	a = 60.80(5) Å α = 90 ° b = 5.9560(16) Å β = 94.28(4) ° c = 7.4830(14) Å γ = 90 °
Volume	2702(2) Å ³
Z	4
Calculated density	1.520 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.024 mm ⁻¹
F ₀₀₀	1248
Crystal size	0.39 x 0.35 x 0.08 mm
Theta range for data collection	3.44 to 26.07 °
Limiting indices	-73 ≤ h ≤ 74, -7 ≤ k ≤ 7, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected / unique	11509 / 4719 [R(int) = 0.2119]
Completeness to theta = 27.49	96.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.597 and 0.328
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4719 / 1 / 344
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1022, wR2 = 0.2614
R indices all data	R1 = 0.1250, wR2 = 0.2940
Largest diff. peak and hole	1.919 and -0.972 e.Å ⁻³

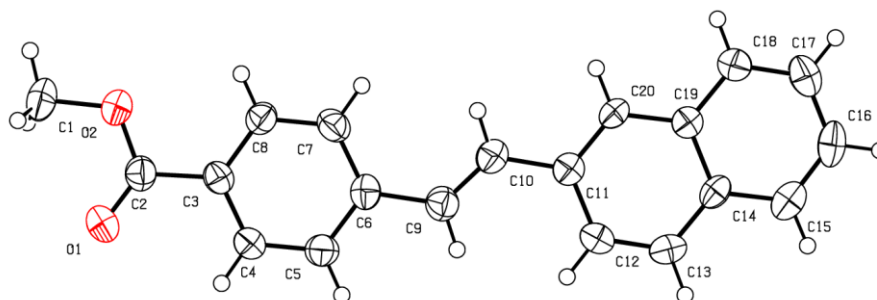
Bond lengths [Å]

1A-C2A	1.366(16)	C3B-H007	0.9300
C1A-C6A	1.373(16)	C4B-C5B	1.382(15)
C1A-Br2	1.910(13)	C4B-C7B	1.441(16)
C2A-C3A	1.353(16)	C5B-C6B	1.380(17)
C2A-H010	0.9300	C5B-H008	0.9300
C3A-C4A	1.395(15)	C6B-H50	0.9300
C3A-H012	0.9300	C7B-C8B	1.328(16)
C4A-C5A	1.376(15)	C7B-H030	0.9300
C4A-C7A	1.460(16)	C8B-C9B	1.462(16)
C5A-C6A	1.369(17)	C8B-H002	0.9300
C5A-H009	0.9300	C9B-C10B	1.367(17)
C6A-H036	0.9300	C9B-C18B	1.426(15)
C7A-C8A	1.326(16)	C10B-C11B	1.435(16)
C7A-H025	0.9300	C10B-H029	0.9300
C8A-C9A	1.450(15)	C11B-C12B	1.408(17)
C8A-H003	0.9300	C11B-C16B	1.432(15)
C9A-C10A	1.345(16)	C12B-C13B	1.397(19)
C9A-C18A	1.467(15)	C12B-H032	0.9300
C10A-C11A	1.419(16)	C13B-C14B	1.36(2)
C10A-H031	0.9300	C13B-H023	0.9300
C11A-C12A	1.386(17)	C14B-C15B	1.385(19)
C11A-C16A	1.448(15)	C14B-H027	0.9300
C12A-C13A	1.359(19)	C15B-C16B	1.427(15)
C12A-H026	0.9300	C15B-H015	0.9300
C13A-C14A	1.42(2)	C16B-C17B	1.394(16)
C13A-H020	0.9300	C17B-C18B	1.353(17)
C14A-C15A	1.380(19)	C17B-H005	0.9300
C14A-H028	0.9300	C18B-H033	0.9300
C15A-C16A	1.387(17)		
C15A-H024	0.9300		
C16A-C17A	1.432(17)		
C17A-C18A	1.355(17)		
C17A-H013	0.9300		
C18A-H034	0.9300		
C1B-C6B	1.362(16)		
C1B-C2B	1.393(16)		
C1B-Br1	1.915(12)		
C2B-C3B	1.377(15)		
C2B-H022	0.9300		
C3B-C4B	1.423(15)		

Bond angles [°]

C2A-C1A-C6A	121.5(12)	C6B-C1B-C2B	122.7(11)
C2A-C1A-Br2	119.1(8)	C6B-C1B-Br1	119.8(10)
C6A-C1A-Br2	119.3(10)	C2B-C1B-Br1	117.5(8)
C3A-C2A-C1A	120.2(10)	C3B-C2B-C1B	119.3(9)
C3A-C2A-H010	119.9	C3B-C2B-H022	120.3
C1A-C2A-H010	119.9	C1B-C2B-H022	120.3
C2A-C3A-C4A	121.0(11)	C2B-C3B-C4B	119.9(10)
C2A-C3A-H012	119.5	C2B-C3B-H007	120.1
C4A-C3A-H012	119.5	C4B-C3B-H007	120.1
C5A-C4A-C3A	116.5(11)	C5B-C4B-C3B	117.2(12)
C5A-C4A-C7A	118.8(10)	C5B-C4B-C7B	119.5(11)
C3A-C4A-C7A	124.7(11)	C3B-C4B-C7B	123.3(10)
C6A-C5A-C4A	123.9(12)	C6B-C5B-C4B	123.8(13)
C6A-C5A-H009	118.0	C6B-C5B-H008	118.1
C4A-C5A-H009	118.0	C4B-C5B-H008	118.1
C5A-C6A-C1A	116.8(12)	C1B-C6B-C5B	117.0(12)
C5A-C6A-H036	121.6	C1B-C6B-H50	121.5
C1A-C6A-H036	121.6	C5B-C6B-H50	121.5
C8A-C7A-C4A	127.5(10)	C8B-C7B-C4B	127.1(10)
C8A-C7A-H025	116.3	C8B-C7B-H030	116.4
C4A-C7A-H025	116.3	C4B-C7B-H030	116.4
C7A-C8A-C9A	130.0(10)	C7B-C8B-C9B	128.8(10)
C7A-C8A-H003	115.0	C7B-C8B-H002	115.6
C9A-C8A-H003	115.0	C9B-C8B-H002	115.6
C10A-C9A-C8A	122.1(9)	C10B-C9B-C18B	119.1(11)
C10A-C9A-C18A	118.8(10)	C10B-C9B-C8B	120.4(10)
C8A-C9A-C18A	119.0(11)	C18B-C9B-C8B	120.5(11)
C9A-C10A-C11A	123.4(10)	C9B-C10B-C11B	122.0(10)
C9A-C10A-H031	118.3	C9B-C10B-H029	119.0
C11A-C10A-H031	118.3	C11B-C10B-H029	119.0
C12A-C11A-C10A	123.9(10)	C12B-C11B-C16B	122.3(11)
C12A-C11A-C16A	117.8(11)	C12B-C11B-C10B	120.5(11)
C10A-C11A-C16A	118.0(11)	C16B-C11B-C10B	117.2(11)
C13A-C12A-C11A	123.4(12)	C13B-C12B-C11B	116.9(13)
C13A-C12A-H026	118.3	C13B-C12B-H032	121.6
C11A-C12A-H026	118.3	C11B-C12B-H032	121.6
C12A-C13A-C14A	117.8(14)	C14B-C13B-C12B	122.5(13)
C12A-C13A-H020	121.1	C14B-C13B-H023	118.7
C14A-C13A-H020	121.1	C12B-C13B-H023	118.7
C15A-C14A-C13A	121.2(13)	C13B-C14B-C15B	121.2(12)
C15A-C14A-H028	119.4	C13B-C14B-H027	119.4
C13A-C14A-H028	119.4	C15B-C14B-H027	119.4
C14A-C15A-C16A	120.1(13)	C14B-C15B-C16B	119.9(11)
C14A-C15A-H024	119.9	C14B-C15B-H015	120.0
C16A-C15A-H024	119.9	C16B-C15B-H015	120.0
C15A-C16A-C17A	122.6(12)	C17B-C16B-C15B	124.4(11)
C15A-C16A-C11A	119.3(12)	C17B-C16B-C11B	118.8(11)
C17A-C16A-C11A	117.7(11)	C15B-C16B-C11B	116.8(11)
C18A-C17A-C16A	122.5(13)	C18B-C17B-C16B	122.9(13)
C18A-C17A-H013	118.8	C18B-C17B-H005	118.6
C16A-C17A-H013	118.8	C16B-C17B-H005	118.6
C17A-C18A-C9A	119.4(12)	C17B-C18B-C9B	119.7(12)
C17A-C18A-H034	120.3	C17B-C18B-H033	120.2
C9A-C18A-H034	120.3	C9B-C18B-H033	120.2

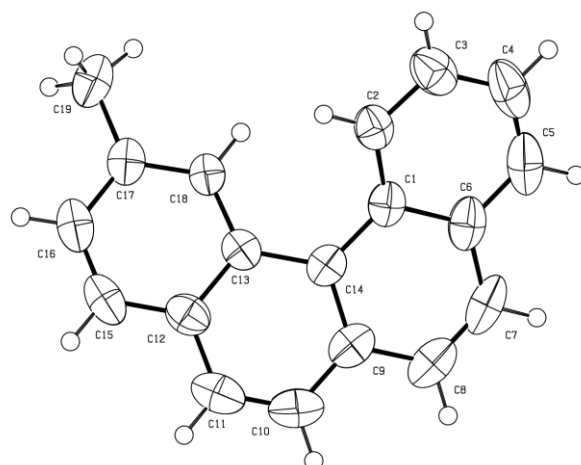
Trans-84



Empirical formula	C ₂₀ H ₁₆ O ₂
Formula weight	288.33
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	Cc
Unit cell dimensions	a = 33.948(5) Å α = 90 ° b = 7.3280(10) Å β = 93.255(12) ° c = 6.0430(10) Å γ = 90 °
Volume	1500.9(4) Å ³
Z	4
Calculated density	1.276 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹
F(000)	608
Crystal size	0.41 × 0.31 × 0.05 mm
Theta range for data collection	3.31 to 27.57 °
Limiting indices	-44 ≤ h ≤ 44, -9 ≤ k ≤ 9, -7 ≤ l ≤ 7
Reflections collected / unique	15213 / 3382 [R(int) = 0.0531]
Completeness to theta = 27.49	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.996 and 0.872
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3382 / 2 / 199
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0964
R indices all data	R1 = 0.0983, wR2 = 0.1137
Largest diff. peak and hole	0.124 and -0.196 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]

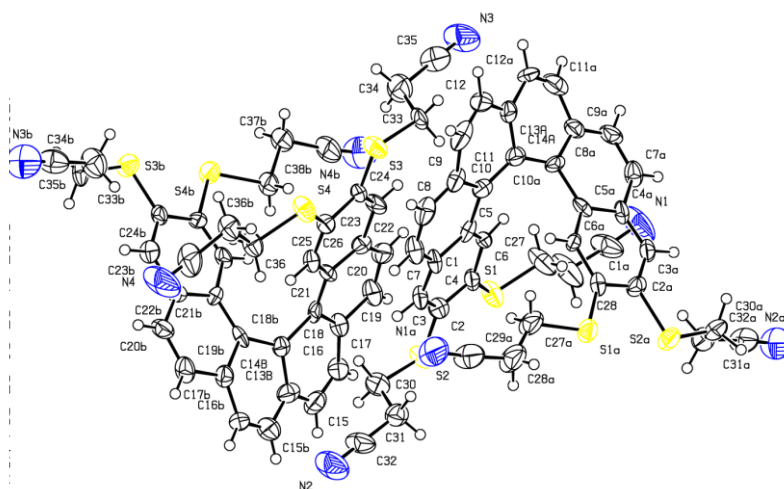
C7-C8	1.383(3)	C16-C15-C14	120.4(3)
C7-C6	1.407(4)	C16-C15-H15	119.8
C7-H7	0.9300	C14-C15-H15	119.8
C19-C20	1.412(3)	C4-C3-C8	119.0(2)
C19-C18	1.420(3)	C4-C3-C2	118.1(2)
C19-C14	1.428(3)	C8-C3-C2	122.8(2)
C5-C4	1.382(3)	C20-C11-C12	118.3(2)
C5-C6	1.391(3)	C20-C11-C10	119.8(2)
C5-H5	0.9300	C12-C11-C10	121.9(2)
C9-C10	1.322(3)	C13-C14-C15	122.9(2)
C9-C6	1.474(3)	C13-C14-C19	118.1(2)
C9-H9	0.9300	C15-C14-C19	118.9(2)
C15-C16	1.358(4)	C18-C17-C16	120.8(3)
C15-C14	1.419(3)	C18-C17-H17	119.6
C15-H15	0.9300	C16-C17-H17	119.6
C3-C4	1.386(3)	C11-C20-C19	122.2(2)
C3-C8	1.395(3)	C11-C20-H20	118.9
C3-C2	1.488(3)	C19-C20-H20	118.9
C11-C20	1.368(3)	C12-C13-C14	121.0(2)
C11-C12	1.424(3)	C12-C13-H13	119.5
C11-C10	1.478(3)	C14-C13-H13	119.5
C14-C13	1.417(4)	C2-O2-C1	116.1(2)
C17-C18	1.365(3)	C7-C8-C3	120.2(2)
C17-C16	1.395(4)	C7-C8-H8	119.9
C17-H17	0.9300	C3-C8-H8	119.9
C20-H20	0.9300	C17-C18-C19	120.5(2)
C13-C12	1.368(4)	C17-C18-H18	119.8
C13-H13	0.9300	C19-C18-H18	119.8
O2-C2	1.334(3)	C13-C12-C11	121.3(2)
O2-C1	1.449(3)	C13-C12-H12	119.3
C8-H8	0.9300	C11-C12-H12	119.3
O1-C2	1.203(3)	C5-C4-C3	120.8(2)
C18-H18	0.9300	C5-C4-H4	119.6
C12-H12	0.9300	C3-C4-H4	119.6
C4-H4	0.9300	C5-C6-C7	117.8(2)
C10-H10	0.9300	C5-C6-C9	118.1(2)
C16-H16	0.9300	C7-C6-C9	124.2(2)
C1-H1A	0.9600	C9-C10-C11	126.3(2)
C1-H1B	0.9600	C9-C10-H10	116.8
C1-H1C	0.9600	C11-C10-H10	116.8
		C15-C16-C17	120.9(2)
C8-C7-C6	121.1(2)	C15-C16-H16	119.5
C8-C7-H7	119.5	C17-C16-H16	119.5
C6-C7-H7	119.5	O2-C1-H1A	109.5
C20-C19-C18	122.5(2)	O2-C1-H1B	109.5
C20-C19-C14	119.1(2)	H1A-C1-H1B	109.5
C18-C19-C14	118.4(2)	O2-C1-H1C	109.5
C4-C5-C6	121.2(2)	H1A-C1-H1C	109.5
C4-C5-H5	119.4	H1B-C1-H1C	109.5
C6-C5-H5	119.4	O1-C2-O2	123.0(2)
C10-C9-C6	127.6(2)	O1-C2-C3	123.9(2)
C10-C9-H9	116.2	O2-C2-C3	113.0(2)
C6-C9-H9	116.2		



Empirical formula	C19 H14
Formula weight	242.30
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	$a = 8.6850(11)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 7.3250(7)$ Å $\beta = 110.780(14)^\circ$ $c = 11.036(2)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volume	$656.41(17)$ Å ³
Z	2
Calculated density	1.226 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.069 mm ⁻¹
F000	256
Crystal size	0.34 x 0.28 x 0.11 mm
Theta range for data collection	3.70 to 27.49 °
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -9 ≤ k ≤ 7, -14 ≤ l ≤ 11
Reflections collected / unique	13377 / 2858 [R(int) = 0.0358]
Completeness to theta = 27.49	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.992 and 0.891
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2858 / 1 / 173
Goodness-of-fit on F ²	1.002
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.0966
R indices all data	R1 = 0.0861, wR2 = 0.1132
Largest diff. peak and hole	0.161 and -0.127 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]

C1-C2	1.411(3)	C4-C5-C6	121.5(2)
C1-C6	1.437(3)	C4-C5-H5	119.3
C1-C14	1.445(2)	C6-C5-H5	119.3
C2-C3	1.378(3)	C5-C6-C7	121.9(2)
C2-H2	0.9300	C5-C6-C1	119.3(2)
C3-C4	1.390(4)	C7-C6-C1	118.6(2)
C3-H3	0.9300	C8-C7-C6	121.2(2)
C4-C5	1.367(4)	C8-C7-H7	119.4
C4-H4	0.9300	C6-C7-H7	119.4
C5-C6	1.398(3)	C7-C8-C9	121.7(2)
C5-H5	0.9300	C7-C8-H8	119.1
C6-C7	1.427(3)	C9-C8-H8	119.1
C7-C8	1.340(4)	C14-C9-C10	119.9(2)
C7-H7	0.9300	C14-C9-C8	119.4(2)
C8-C9	1.416(3)	C10-C9-C8	120.7(2)
C8-H8	0.9300	C11-C10-C9	121.6(2)
C9-C14	1.413(3)	C11-C10-H10	119.2
C9-C10	1.417(3)	C9-C10-H10	119.2
C10-C11	1.345(3)	C10-C11-C12	120.6(2)
C10-H10	0.9300	C10-C11-H11	119.7
C11-C12	1.417(3)	C12-C11-H11	119.7
C11-H11	0.9300	C15-C12-C11	121.1(2)
C12-C15	1.412(3)	C15-C12-C13	119.1(2)
C12-C13	1.425(3)	C11-C12-C13	119.6(2)
C13-C18	1.416(2)	C18-C13-C12	117.00(17)
C13-C14	1.454(3)	C18-C13-C14	123.99(16)
C15-C16	1.359(3)	C12-C13-C14	118.79(18)
C15-H15	0.9300	C9-C14-C1	118.32(17)
C16-C17	1.405(3)	C9-C14-C13	117.76(17)
C16-H16	0.9300	C1-C14-C13	123.91(16)
C17-C18	1.374(3)	C16-C15-C12	121.5(2)
C17-C19	1.504(3)	C16-C15-H15	119.2
C18-H18	0.9300	C12-C15-H15	119.2
C19-H19A	0.9600	C15-C16-C17	120.5(2)
C19-H19B	0.9600	C15-C16-H16	119.8
C19-H19C	0.9600	C17-C16-H16	119.8
		C18-C17-C16	118.9(2)
		C18-C17-C19	120.80(19)
C2-C1-C6	116.94(18)	C16-C17-C19	120.28(19)
C2-C1-C14	124.28(17)	C17-C18-C13	122.68(18)
C6-C1-C14	118.57(18)	C17-C18-H18	118.7
C3-C2-C1	121.6(2)	C13-C18-H18	118.7
C3-C2-H2	119.2	C17-C19-H19A	109.5
C1-C2-H2	119.2	C17-C19-H19B	109.5
C2-C3-C4	120.3(2)	H19A-C19-H19B	109.5
C2-C3-H3	119.8	C17-C19-H19C	109.5
C4-C3-H3	119.8	H19A-C19-H19C	109.5
C5-C4-C3	119.8(2)	H19B-C19-H19C	109.5
C5-C4-H4	120.1		
C3-C4-H4	120.1		



Empirical formula	C ₃₈ H ₂₈ N ₄ S ₄
Formula weight	668.88
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2
Unit cell dimensions	a = 12.2971(6) Å α = 90 ° b = 10.0941(5) Å β = 102.653(4) ° c = 13.2089(7) Å γ = 90 °
Volume	1599.78(14) Å ³
Z	2
Calculated density	1.389 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.333 mm ⁻¹
F ₀₀₀	696
Crystal size	0.31 × 0.15 × 0.09 mm
Theta range for data collection	2.64 to 27.51 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -12 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 16
Reflections collected / unique	18100 / 6991 [R(int) = 0.0455]
Completeness to theta = 27.49	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.970 and 0.865
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6991 / 1 / 417
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0550, wR ₂ = 0.0977
R indices all data	R ₁ = 0.1251, wR ₂ = 0.1212
Largest diff. peak and hole	0.260 and -0.336 e.Å ⁻³

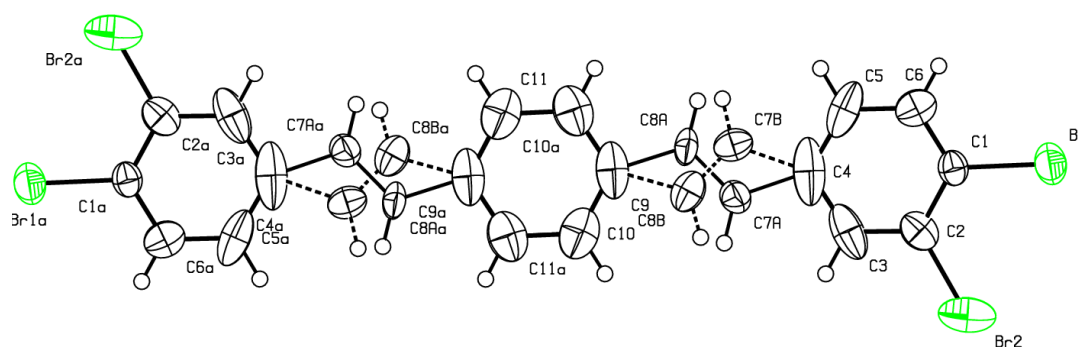
Bond lengths [Å]

S1-C1	1.748(9)	S3-C24	1.727(9)
S1-C27	1.765(9)	S3-C33	1.809(7)
S2-C30	1.807(9)	S4-C25	1.788(8)
S2-C2	1.814(9)	S4-C36	1.836(8)
N1-C29	1.134(12)	N3-C35	1.115(12)
N2-C32	1.124(11)	N4-C38	1.083(13)
C1-C2	1.414(11)	C13B-C15	1.405(12)
C1-C6	1.425(13)	C13B-C15	1.405(12)
C2-C3	1.364(11)	C13B-C14B	1.438(19)
C3-C4	1.353(13)	C14B-C18	1.484(9)
C3-H3	0.9300	C14B-C18	1.484(9)
C4-C5	1.426(11)	C15-C16	1.374(12)
C4-C7	1.457(11)	C15-H15	0.9300
C5-C6	1.378(10)	C16-C17	1.415(13)
C5-C10	1.502(12)	C16-H16	0.9300
C6-H6	0.9300	C17-C18	1.448(11)
C7-C8	1.328(13)	C17-C19	1.464(12)
C7-H7	0.9300	C18-C21	1.410(12)
C8-C9	1.394(13)	C19-C20	1.367(14)
C8-H8	0.9300	C19-H19	0.9300
C9-C10	1.405(12)	C20-C22	1.396(11)
C9-C11	1.427(15)	C20-H20	0.9300
C10-C14A	1.434(10)	C21-C22	1.411(11)
C11-C12	1.312(13)	C21-C26	1.446(10)
C11-H11	0.9300	C22-C23	1.453(13)
C12-C13A	1.434(11)	C23-C24	1.383(11)
C12-H12A	0.9300	C23-H23	0.9300
C13A-C14A	1.38(2)	C24-C25	1.430(10)
C13A-C12	1.434(11)	C25-C26	1.330(12)
C14A-C10	1.434(10)	C26-H26	0.9300
C27-C28	1.383(13)	C33-C34	1.509(13)
C27-H27A	0.9700	C33-H33A	0.9700
C27-H27B	0.9700	C33-H33B	0.9700
C28-C29	1.404(13)	C34-C35	1.485(14)
C28-H28A	0.9700	C34-H34A	0.9700
C28-H28B	0.9700	C34-H34B	0.9700
C30-C31	1.522(12)	C36-C37	1.571(11)
C30-H30A	0.9700	C36-H36A	0.9700
C30-H30B	0.9700	C36-H36B	0.9700
C31-C32	1.463(13)	C37-C38	1.522(14)
C31-H31A	0.9700	C37-H37A	0.9700
C31-H31B	0.9700	C37-H37B	0.9700

Bond angles [°]

C1-S1-C27	105.7(5)	C29-C28-H28B	106.7	C23-C24-S3	125.9(6)
C30-S2-C2	104.4(4)	H28A-C28-H28B	106.6	C25-C24-S3	117.9(6)
C2-C1-C6	115.9(8)	N1-C29-C28	175.2(13)	C26-C25-C24	123.1(7)
C2-C1-S1	118.0(7)	C31-C30-S2	112.7(7)	C26-C25-S4	121.4(6)
C6-C1-S1	125.9(6)	C31-C30-H30A	109.0	C24-C25-S4	115.5(6)
C3-C2-C1	120.7(9)	S2-C30-H30A	109.0	C25-C26-C21	122.1(7)
C3-C2-S2	123.8(7)	C31-C30-H30B	109.0	C25-C26-H26	118.9
C1-C2-S2	115.4(7)	S2-C30-H30B	109.0	C21-C26-H26	118.9
C4-C3-C2	121.9(8)	H30A-C30-H30B	107.8	C34-C33-S3	112.0(6)
C4-C3-H3	119.0	C32-C31-C30	110.7(8)	C34-C33-H33A	109.2
C2-C3-H3	119.0	C32-C31-H31A	109.5	S3-C33-H33A	109.2
C3-C4-C5	121.1(8)	C30-C31-H31A	109.5	C34-C33-H33B	109.2
C3-C4-C7	121.8(7)	C32-C31-H31B	109.5	S3-C33-H33B	109.2
C5-C4-C7	117.0(8)	C30-C31-H31B	109.5	H33A-C33-H33B	107.9
C6-C5-C4	116.3(8)	H31A-C31-H31B	108.1	C35-C34-C33	111.7(8)
C6-C5-C10	121.2(7)	N2-C32-C31	175.3(13)	C35-C34-H34A	109.3
C4-C5-C10	122.2(7)	C24-S3-C33	105.6(4)	C33-C34-H34A	109.3
C5-C6-C1	123.6(8)	C25-S4-C36	102.1(4)	C35-C34-H34B	109.3
C5-C6-H6	118.2	C15-C13B-C15	119.2(13)	C33-C34-H34B	109.3
C1-C6-H6	118.2	C15-C13B-C14B	120.4(7)	H34A-C34-H34B	108.0
C8-C7-C4	120.7(8)	C15-C13B-C14B	120.4(7)	N3-C35-C34	177.7(14)
C8-C7-H7	119.7	C13B-C14B-C18	117.6(6)	C37-C36-S4	103.6(6)
C4-C7-H7	119.7	C13B-C14B-C18	117.6(6)	C37-C36-H36A	111.0
C7-C8-C9	122.4(8)	C18-C14B-C18	124.8(11)	S4-C36-H36A	111.0
C7-C8-H8	118.8	C16-C15-C13B	121.8(10)	C37-C36-H36B	111.0
C9-C8-H8	118.8	C16-C15-H15	119.1	S4-C36-H36B	111.0
C8-C9-C10	123.7(9)	C13B-C15-H15	119.1	H36A-C36-H36B	109.0
C8-C9-C11	121.3(9)	C15-C16-C17	117.4(9)	C38-C37-C36	106.5(8)
C10-C9-C11	114.9(10)	C15-C16-H16	121.3	C38-C37-H37A	110.4
C9-C10-C14A	121.5(8)	C17-C16-H16	121.3	C36-C37-H37A	110.4
C9-C10-C5	113.1(8)	C16-C17-C18	124.9(8)	C38-C37-H37B	110.4
C14A-C10-C5	125.0(8)	C16-C17-C19	117.1(9)	C36-C37-H37B	110.4
C12-C11-C9	123.5(10)	C18-C17-C19	117.2(8)	H37A-C37-H37B	108.6
C12-C11-H11	118.3	C21-C18-C17	120.8(7)	N4-C38-C37	172.1(14)
C9-C11-H11	118.3	C21-C18-C14B	125.3(7)		
C11-C12-C13A	118.5(10)	C17-C18-C14B	113.2(8)		
C11-C12-H12A	120.7	C20-C19-C17	120.8(8)		
C13A-C12-H12A	120.7	C20-C19-H19	119.6		
C14A-C13A-C12	120.4(6)	C17-C19-H19	119.6		
C14A-C13A-C12	120.4(6)	C19-C20-C22	119.6(8)		
C12-C13A-C12	119.3(13)	C19-C20-H20	120.2		
C13A-C14A-C10	115.5(6)	C22-C20-H20	120.2		
C13A-C14A-C10	115.5(6)	C18-C21-C22	117.3(7)		
C10-C14A-C10	129.0(12)	C18-C21-C26	125.5(7)		
C28-C27-S1	116.6(8)	C22-C21-C26	117.1(7)		
C28-C27-H27A	108.1	C20-C22-C21	123.5(8)		
S1-C27-H27B	108.1	C20-C22-C23	117.8(7)		
H27A-C27-H27B	107.3	C21-C22-C23	118.7(7)		
C27-C28-C29	122.7(10)	C24-C23-C22	122.8(7)		
C27-C28-H28A	106.7	C24-C23-H23	118.6		
C29-C28-H28A	106.7	C22-C23-H23	118.6		
C27-C28-H28B	106.7	C23-C24-C25	116.1(8)		

Trans/trans-38

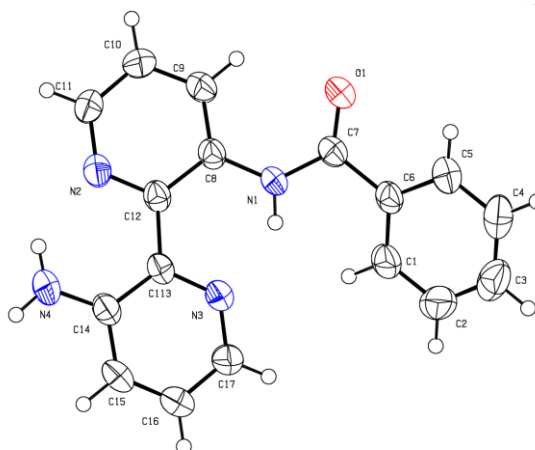


Empirical formula	C ₂₂ H ₁₄ Br ₄
Formula weight	597.97
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 8.4323(6) Å α = 90 ° b = 7.3697(4) Å β = 101.604(6) ° c = 16.4556(13) Å γ = 90 °
Volume	1001.71(12) Å ³
Z	2
Calculated density	1.983 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.039 mm ⁻¹
F ₀₀₀	572
Crystal size	0.36 x 0.27 x 0.03 mm
Theta range for data collection	2.99 to 27.50 deg.
Limiting indices	-10 ≤ h ≤ 10, -9 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	20039 / 2290 [R(int) = 0.1436]
Completeness to theta = 27.49	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.786 and 0.509
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	2290 / 0 / 137
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0760, wR ₂ = 0.1912
R indices all data	R ₁ = 0.1153, wR ₂ = 0.2330
Largest diff. peak and hole	2.031 and -0.927 e.Å ⁻³

Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$]

C1-C6	1.375(12)	C6-C1-C2	120.0(8)
C1-C2	1.393(12)	C6-C1-Br1	119.2(7)
C1-Br1	1.896(7)	C2-C1-Br1	120.9(6)
C2-C3	1.381(14)	C3-C2-C1	118.9(10)
C2-Br2	1.882(10)	C3-C2-Br2	119.0(8)
C3-C4	1.398(19)	C1-C2-Br2	122.2(7)
C3-H3	0.9300	C2-C3-C4	122.4(11)
C4-C5	1.39(2)	C2-C3-H3	118.8
C4-C7A	1.52(2)	C4-C3-H3	118.8
C4-C7B	1.56(3)	C5-C4-C3	117.0(9)
C5-C6	1.382(15)	C5-C4-C7A	138.8(14)
C5-H5	0.9300	C3-C4-C7A	104.2(14)
C6-H6	0.9300	C5-C4-C7B	100.9(14)
C7A-C8A	1.37(3)	C3-C4-C7B	142.0(15)
C7A-H7A	0.9300	C7A-C4-C7B	38.4(10)
C7B-C8B	1.27(5)	C6-C5-C4	121.4(11)
C7B-H7B	0.9300	C6-C5-H5	119.3
C8A-C9	1.51(2)	C4-C5-H5	119.3
C8A-H8A	0.9300	C1-C6-C5	120.4(10)
C8B-C9	1.53(3)	C1-C6-H6	119.8
C8B-H8B	0.9300	C5-C6-H6	119.8
C9-C10	1.386(17)	C8A-C7A-C4	115.3(17)
C9-C11	1.386(17)	C8A-C7A-H7A	122.3
C10-C11	1.398(16)	C4-C7A-H7A	122.3
C10-H10	0.9300	C8B-C7B-C4	115(2)
C11-C10	1.398(16)	C8B-C7B-H7B	122.7
C11-H11	0.9300	C4-C7B-H7B	122.7
		C7A-C8A-C9	116(2)
		C7A-C8A-H8A	121.8
		C9-C8A-H8A	121.8
		C7B-C8B-C9	118(3)
		C7B-C8B-H8B	120.9
		C9-C8B-H8B	120.9
		C10-C9-C11	118.9(10)
		C10-C9-C8A	135.3(14)
		C11-C9-C8A	105.7(13)
		C10-C9-C8B	102.0(15)
		C11-C9-C8B	139.1(16)
		C8A-C9-C8B	33.6(10)
		C9-C10-C11	120.1(11)
		C9-C10-H10	119.9
		C11-C10-H10	119.9

66a

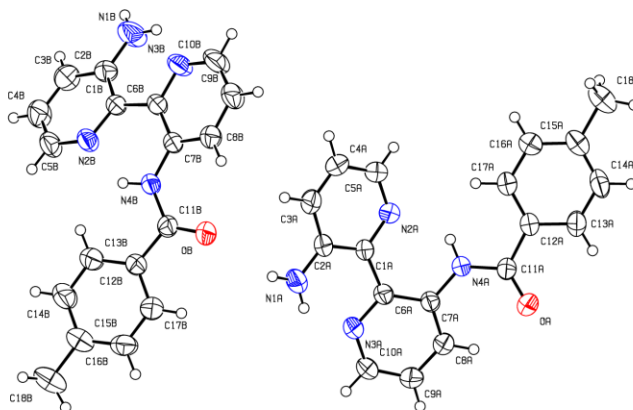


Empirical formula	C ₁₇ H ₁₄ N ₄ O
Formula weight	290.32
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 bn
Unit cell dimensions	a = 6.0337(7) Å α = 90 ° b = 11.8674(13) Å β = 90 ° c = 19.7753(17) Å γ = 90 °
Volume	1416.0 (3) Å ³
Z	4
Calculated density	1.362 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.089 mm ⁻¹
F ₀₀₀	608
Crystal size	0.22 x 0.19 x 0.1 mm
Theta range for data collection	3.93 to 27.51 deg.
Limiting indices	-7 ≤ h ≤ 7, -12 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 25
Reflections collected / unique	20444 / 3188 [R(int) = 0.0539]
Completeness to theta = 27.49	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.991 and 0.807
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3188 / 1 / 200
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0396, wR ₂ = 0.0759
R indices all data	R ₁ = 0.0692, wR ₂ = 0.0855
Largest diff. peak and hole	0.133 and -0.155 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]

C1-C2	1.381(3)	C5-C4-H4	119.8
C1-C6	1.383(2)	C4-C5-C6	120.5(2)
C1-H1A	0.9300	C4-C5-H5	119.7
C2-C3	1.382(4)	C6-C5-H5	119.7
C2-H2	0.9300	C1-C6-C5	118.52(18)
C3-C4	1.356(4)	C1-C6-C7	123.37(16)
C3-H3	0.9300	C5-C6-C7	118.06(16)
C4-C5	1.373(3)	O1-C7-N1	123.94(17)
C4-H4	0.9300	O1-C7-C6	121.50(16)
C5-C6	1.389(3)	N1-C7-C6	114.50(15)
C5-H5	0.9300	C9-C8-N1	122.52(16)
C6-C7	1.498(3)	C9-C8-C12	118.62(16)
C7-O1	1.224(2)	N1-C8-C12	118.85(15)
C7-N1	1.356(2)	C10-C9-C8	119.80(17)
C8-C9	1.382(2)	C10-C9-H9	120.1
C8-N1	1.399(2)	C8-C9-H9	120.1
C8-C12	1.429(2)	C11-C10-C9	118.75(18)
C9-C10	1.376(3)	C11-C10-H10	120.6
C9-H9	0.9300	C9-C10-H10	120.6
C10-C11	1.370(3)	N2-C11-C10	122.82(18)
C10-H10	0.9300	N2-C11-H11	118.6
C11-N2	1.328(2)	C10-C11-H11	118.6
C11-H11	0.9300	N2-C12-C8	119.50(15)
C12-N2	1.342(2)	N2-C12-C113	115.71(14)
C12-C113	1.490(2)	C8-C12-C113	124.78(14)
C14-N4	1.356(2)	N4-C14-C15	118.65(17)
C14-C15	1.390(3)	N4-C14-C113	124.63(16)
C14-C113	1.423(2)	C15-C14-C113	116.70(16)
C15-C16	1.359(3)	C16-C15-C14	122.21(18)
C15-H15	0.9300	C16-C15-H15	118.9
C16-C17	1.375(3)	C14-C15-H15	118.9
C16-H16	0.9300	C15-C16-C17	118.13(19)
C17-N3	1.326(2)	C15-C16-H16	120.9
C17-H17	0.9300	C17-C16-H16	120.9
C113-N3	1.351(2)	N3-C17-C16	121.90(19)
N1-H1	0.8600	N3-C17-H17	119.0
N4-H4A	0.8600	C16-C17-H17	119.0
N4-H4B	0.8600	N3-C113-C14	119.68(15)
C2-C1-C6	120.68(19)	N3-C113-C12	116.72(14)
C2-C1-H1A	119.7	C14-C113-C12	123.60(15)
C6-C1-H1A	119.7	C7-N1-C8	129.40(15)
C1-C2-C3	119.3(2)	C7-N1-H1	115.3
C1-C2-H2	120.3	C8-N1-H1	115.3
C3-C2-H2	120.3	C11-N2-C12	120.49(15)
C4-C3-C2	120.5(2)	C17-N3-C113	121.38(16)
C4-C3-H3	119.8	C14-N4-H4A	120.0
C2-C3-H3	119.8	C14-N4-H4B	120.0
C3-C4-C5	120.4(2)	H4A-N4-H4B	120.0
C3-C4-H4	119.8		

67a



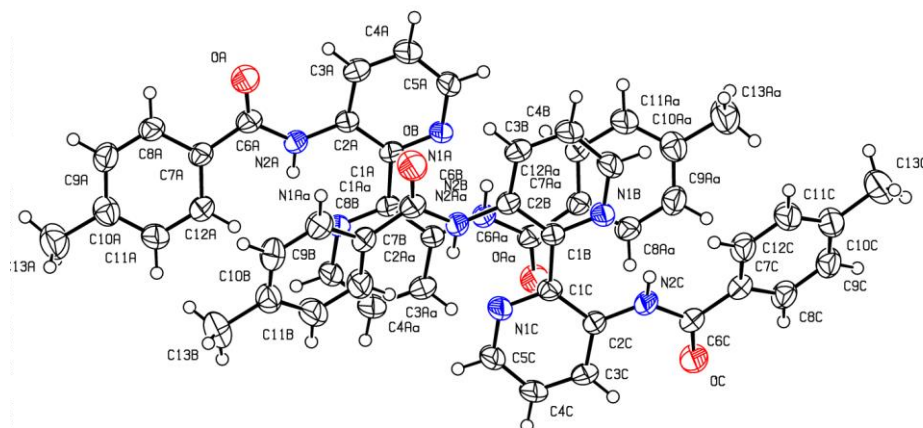
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₆ N ₄ O
Formula weight	304.35
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.1679(8) Å α = 107.948(6) ° b = 11.8948(14) Å β = 93.224(6) ° c = 14.8484(8) Å γ = 95.659(7) °
Volume	1526.5(2) Å ³
Z	4
Calculated density	1.324 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.086 mm ⁻¹
F ₀₀₀	640
Crystal size	0.6 × 0.45 × 0.4 mm
Theta range for data collection	3.50 to 27.53 deg.
Limiting indices	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected / unique	14382 / 6876 [R(int) = 0.0579]
Completeness to theta = 27.49	97.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.966 and 0.809
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6876 / 0 / 418
Goodness-of-fit on F ²	1.094
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0597, wR ₂ = 0.1394
R indices all data	R ₁ = 0.0909, wR ₂ = 0.1672
Largest diff. peak and hole	0.285 and -0.271 e.Å ⁻³

Bond lengths [\AA]

OA-C11A	1.226(2)	C9B-C10B	1.370(3)
C12A-C17A	1.386(3)	C9B-C8B	1.375(3)
C12A-C13A	1.388(3)	C9B-H9B	0.9300
C12A-C11A	1.499(3)	N2B-C5B	1.327(3)
N4A-C11A	1.364(2)	N2B-C1B	1.349(2)
N4A-C7A	1.404(2)	C6B-N3B	1.348(2)
N4A-H4A1	0.8600	C6B-C7B	1.426(3)
C6A-N3A	1.348(2)	C6B-C1B	1.487(3)
C6A-C7A	1.423(3)	N4B-C11B	1.357(2)
C6A-C1A	1.493(3)	N4B-C7B	1.398(2)
N3A-C10A	1.335(3)	N4B-H4B1	0.8600
N2A-C5A	1.325(3)	C12B-C17B	1.388(3)
N2A-C1A	1.349(2)	C12B-C13B	1.389(3)
C7A-C8A	1.384(3)	C12B-C11B	1.498(3)
C1A-C2A	1.418(3)	C1B-C2B	1.421(3)
C8A-C9A	1.384(3)	C8B-C7B	1.393(3)
C8A-H8A	0.9300	C8B-H8B	0.9300
N1A-C2A	1.369(3)	N3B-C10B	1.332(3)
N1A-H1A1	0.8600	C3B-C4B	1.359(3)
N1A-H1A2	0.8600	C3B-C2B	1.399(3)
C2A-C3A	1.396(3)	C3B-H3B	0.9300
C3A-C4A	1.370(3)	C16B-C15B	1.377(3)
C3A-H3A	0.9300	C16B-C17B	1.384(3)
C10A-C9A	1.374(3)	C16B-H16B	0.9300
C10A-H10A	0.9300	C17B-H17B	0.9300
C16A-C17A	1.382(3)	C2B-N1B	1.363(3)
C16A-C15A	1.385(3)	C15B-C14B	1.383(3)
C16A-H16A	0.9300	C15B-C18B	1.509(3)
C9A-H9A	0.9300	N1B-H1B1	0.8600
C15A-C14A	1.379(3)	N1B-H1B2	0.8600
C15A-C18A	1.512(3)	C4B-C5B	1.379(3)
C17A-H17A	0.9300	C4B-H4B	0.9300
C5A-C4A	1.383(3)	C13B-C14B	1.381(3)
C5A-H5A	0.9300	C13B-H13B	0.9300
C14A-C13A	1.383(3)	C18B-H18D	0.9600
C14A-H14A	0.9300	C18B-H18E	0.9600
C4A-H4A	0.9300	C18B-H18F	0.9600
C13A-H13A	0.9300	C14B-H14B	0.9300
C18A-H18A	0.9600	C10B-H10B	0.9300
C18A-H18B	0.9600	C5B-H5B	0.9300
C18A-H18C	0.9600		
OB-C11B	1.232(2)		

Bond angles [°]

C17A-C12A-C13A	117.54(19)	N2A-C5A-C4A	122.2(2)	C15B-C16B-C17B	121.6(2)
C17A-C12A-C11A	124.55(16)	N2A-C5A-H5A	118.9	C15B-C16B-H16B	119.2
C13A-C12A-C11A	117.91(18)	C4A-C5A-H5A	118.9	C17B-C16B-H16B	119.2
C11A-N4A-C7A	128.49(16)	C15A-C14A-C13A	121.7(2)	C16B-C17B-C12B	120.9(2)
C11A-N4A-H4A1	115.8	C15A-C14A-H14A	119.1	C16B-C17B-H17B	119.5
C7A-N4A-H4A1	115.8	C13A-C14A-H14A	119.1	C12B-C17B-H17B	119.5
N3A-C6A-C7A	120.35(17)	C3A-C4A-C5A	118.2(2)	N1B-C2B-C3B	119.0(2)
N3A-C6A-C1A	115.82(16)	C3A-C4A-H4A	120.9	N1B-C2B-C1B	123.72(19)
C7A-C6A-C1A	123.83(16)	C5A-C4A-H4A	120.9	C3B-C2B-C1B	117.24(19)
C10A-N3A-C6A	119.73(17)	C14A-C13A-C12A	120.9(2)	C16B-C15B-C14B	117.4(2)
C5A-N2A-C1A	120.81(18)	C14A-C13A-H13A	119.6	C16B-C15B-C18B	121.4(2)
C8A-C7A-N4A	122.15(16)	C12A-C13A-H13A	119.6	C14B-C15B-C18B	121.2(2)
C8A-C7A-C6A	118.50(17)	C15A-C18A-H18A	109.5	C2B-N1B-H1B1	120.0
N4A-C7A-C6A	119.34(16)	C15A-C18A-H18B	109.5	C2B-N1B-H1B2	120.0
N2A-C1A-C2A	120.44(17)	H18A-C18A-H18B	109.5	H1B1-N1B-H1B2	120.0
N2A-C1A-C6A	115.76(16)	C15A-C18A-H18C	109.5	C3B-C4B-C5B	118.2(2)
C2A-C1A-C6A	123.80(17)	H18A-C18A-H18C	109.5	C3B-C4B-H4B	120.9
OA-C11A-N4A	123.34(18)	H18B-C18A-H18C	109.5	C5B-C4B-H4B	120.9
OA-C11A-C12A	121.72(16)	C10B-C9B-C8B	118.4(2)	C14B-C13B-C12B	120.6(2)
N4A-C11A-C12A	114.94(16)	C10B-C9B-H9B	120.8	C14B-C13B-H13B	119.7
C9A-C8A-C7A	119.76(18)	C8B-C9B-H9B	120.8	C12B-C13B-H13B	119.7
C9A-C8A-H8A	120.1	C5B-N2B-C1B	121.23(18)	C15B-C18B-H18D	109.5
C7A-C8A-H8A	120.1	N3B-C6B-C7B	119.91(17)	C15B-C18B-H18E	109.5
C2A-N1A-H1A1	120.0	N3B-C6B-C1B	115.89(17)	H18D-C18B-H18E	109.5
C2A-N1A-H1A2	120.0	C7B-C6B-C1B	124.20(16)	C15B-C18B-H18F	109.5
H1A1-N1A-H1A2	120.0	C11B-N4B-C7B	128.41(16)	H18D-C18B-H18F	109.5
N1A-C2A-C3A	119.0919	C11B-N4B-H4B1	115.8	H18E-C18B-H18F	109.5
N1A-C2A-C1A	123.8019	C7B-N4B-H4B1	115.8	C13B-C14B-C15B	121.82
C3A-C2A-C1A	117.0618	C17B-C12B-C13B	117.7119	C13B-C14B-H14B	119.1
C4A-C3A-C2A	121.22	C17B-C12B-C11B	118.2718	C15B-C14B-H14B	119.1
C4A-C3A-H3A	119.4	C13B-C12B-C11B	124.0319	N3B-C10B-C9B	123.42
C2A-C3A-H3A	119.4	N2B-C1B-C2B	119.6217	N3B-C10B-H10B	118.3
N3A-C10A-C9A	122.9919	N2B-C1B-C6B	116.1216	C9B-C10B-H10B	118.3
N3A-C10A-H10A	118.5	C2B-C1B-C6B	124.2617	N2B-C5B-C4B	122.22
C9A-C10A-H10A	118.5	C9B-C8B-C7B	120.0919	N2B-C5B-H5B	118.9
C17A-C16A-C15A	121.32	C9B-C8B-H8B	120.0	C4B-C5B-H5B	118.9
C17A-C16A-H16A	119.3	C7B-C8B-H8B	120.0		
C15A-C16A-H16A	119.3	C8B-C7B-N4B	121.7617		
C10A-C9A-C8A	118.6419	C8B-C7B-C6B	118.2417		
C10A-C9A-H9A	120.7	N4B-C7B-C6B	120.0016		
C8A-C9A-H9A	120.7	C10B-N3B-C6B	119.9019		
C14A-C15A-C16A	117.42	C4B-C3B-C2B	121.52		
C14A-C15A-C18A	122.22	C4B-C3B-H3B	119.3		
C16A-C15A-C18A	120.42	C2B-C3B-H3B	119.3		
C16A-C17A-C12A	121.1419	OB-C11B-N4B	123.4018		
C16A-C17A-H17A	119.4	OB-C11B-C12B	120.9618		
C12A-C17A-H17A	119.4	N4B-C11B-C12B	115.6416		



Empirical formula	C ₇₈ H ₆₆ N ₁₂ O ₆
Formula weight	1267.43
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.449(3) Å α = 103.78(4) ° b = 10.984(5) Å β = 90.83(3) ° c = 14.294(4) Å γ = 97.69(3) °
Volume	1577.1(10) Å ³
Z	1
Calculated density	1.335 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.087 mm ⁻¹
F ₀₀₀	666
Crystal size	0.55 × 0.18 × 0.15 mm
Theta range for data collection	3.53 to 27.50 deg.
Limiting indices	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -18 ≤ l ≤ 18
Reflections collected / unique	41094 / 7224 [R(int) = 0.1093]
Completeness to theta = 27.49	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.987 and 0.747
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7224 / 0 / 433
Goodness-of-fit on F ²	1.017
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0748, wR2 = 0.1858
R indices all data	R1 = 0.1906, wR2 = 0.2361
Largest diff. peak and hole	0.301 and -0.269 e.Å ⁻³

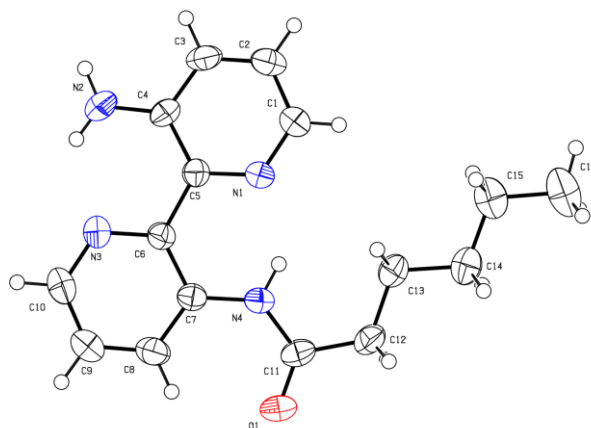
Bond lengths [Å]

C1A-N1A	1.352(3)	C5B-N1B	1.331(3)
C1A-C2A	1.421(3)	C5B-H5B	0.9300
C1A-C1A#1	1.498(5)	C5C-N1C	1.339(3)
C2A-C3A	1.393(3)	C5C-H5C	0.9300
C2A-N2A	1.395(3)	C6B-OB	1.222(3)
C3A-C4A	1.368(4)	C6B-N2B	1.370(3)
C3A-H3A	0.9300	C6B-C7B	1.495(4)
C4A-C5A	1.366(4)	C6C-OC	1.229(3)
C4A-H4A	0.9300	C6C-N2C	1.375(3)
C5A-N1A	1.326(3)	C6C-C7C	1.494(4)
C5A-H5A	0.9300	C7B-C12B	1.385(4)
C6A-OA	1.214(3)	C7B-C8B	1.387(4)
C6A-N2A	1.363(3)	C7C-C8C	1.386(4)
C6A-C7A	1.501(4)	C7C-C12C	1.393(4)
C7A-C12A	1.381(4)	C8B-C9B	1.386(4)
C7A-C8A	1.387(4)	C8B-H8B	0.9300
C8A-C9A	1.378(4)	C8C-C9C	1.381(4)
C8A-H8A	0.9300	C8C-H8C	0.9300
C9A-C10A	1.375(4)	C9B-C10B	1.382(4)
C9A-H9A	0.9300	C9B-H9B	0.9300
C10A-C11A	1.384(4)	C9C-C10C	1.392(4)
C10A-C13A	1.525(4)	C9C-H9C	0.9300
C11A-C12A	1.387(4)	C10B-C11B	1.374(4)
C11A-H11A	0.9300	C10B-C13B	1.512(4)
C12A-H12A	0.9300	C10C-C11C	1.383(4)
C13A-H13A	0.9600	C10C-C13C	1.512(4)
C13A-H13B	0.9600	C11B-C12B	1.381(4)
C13A-H13C	0.9600	C11B-H11B	0.9300
N2A-H2A	0.8600	C11C-C12C	1.381(4)
C1B-N1B	1.350(3)	C11C-H11C	0.9300
C1B-C2B	1.426(3)	C12B-H12B	0.9300
C1B-C1C	1.500(3)	C12C-H12C	0.9300
C1C-N1C	1.350(3)	C13B-H13D	0.9600
C1C-C2C	1.429(4)	C13B-H13E	0.9600
C2B-N2B	1.394(3)	C13B-H13F	0.9600
C2B-C3B	1.399(3)	C13C-H13G	0.9600
C2C-C3C	1.391(3)	C13C-H13H	0.9600
C2C-N2C	1.398(3)	C13C-H13I	0.9600
C3B-C4B	1.372(4)	N2B-H2B	0.8600
C3B-H3B	0.9300	N2C-H2C	0.8600
C3C-C4C	1.367(4)		
C3C-H3C	0.9300		
C4B-C5B	1.367(4)		
C4B-H4B	0.9300		
C4C-C5C	1.362(4)		
C4C-H4C	0.9300		

Bond angles [°]

N1A-C1A-C2A	119.3(2)	N1B-C1B-C2B	119.4(2)	C9C-C8C-H8C	119.8
N1A-C1A-C1A#1	115.5(3)	N1B-C1B-C1C	115.3(2)	C7C-C8C-H8C	119.8
C2A-C1A-C1A#1	125.3(3)	C2B-C1B-C1C	125.3(2)	C10B-C9B-C8B	121.4(3)
C3A-C2A-N2A	121.8(2)	N1C-C1C-C2C	119.5(2)	C10B-C9B-H9B	119.3
C3A-C2A-C1A	118.1(2)	N1C-C1C-C1B	115.2(2)	C8B-C9B-H9B	119.3
N2A-C2A-C1A	120.1(2)	C2C-C1C-C1B	125.2(2)	C8C-C9C-C10C	121.7(3)
C4A-C3A-C2A	120.5(3)	N2B-C2B-C3B	122.2(2)	C8C-C9C-H9C	119.2
C4A-C3A-H3A	119.8	N2B-C2B-C1B	120.0(2)	C10C-C9C-H9C	119.2
C2A-C3A-H3A	119.8	C3B-C2B-C1B	117.8(2)	C11B-C10B-C9B	117.3(3)
C5A-C4A-C3A	118.6(3)	C3C-C2C-N2C	122.3(2)	C11B-C10B-C13B	121.6(3)
C5A-C4A-H4A	120.7	C3C-C2C-C1C	118.0(2)	C9B-C10B-C13B	121.1(3)
C3A-C4A-H4A	120.7	N2C-C2C-C1C	119.7(2)	C11C-C10C-C9C	117.6(3)
N1A-C5A-C4A	122.8(3)	C4B-C3B-C2B	120.7(3)	C11C-C10C-C13C	121.2(3)
N1A-C5A-H5A	118.6	C4B-C3B-H3B	119.6	C9C-C10C-C13C	121.1(3)
C4A-C5A-H5A	118.6	C2B-C3B-H3B	119.6	C10B-C11B-C12B	122.0(3)
OA-C6A-N2A	124.5(3)	C4C-C3C-C2C	120.3(3)	C10B-C11B-H11B	119.0
OA-C6A-C7A	120.9(2)	C4C-C3C-H3C	119.8	C12B-C11B-H11B	119.0
N2A-C6A-C7A	114.6(2)	C2C-C3C-H3C	119.8	C12C-C11C-C10C	121.0(3)
C12A-C7A-C8A	118.2(3)	C5B-C4B-C3B	118.1(3)	C12C-C11C-H11C	119.5
C12A-C7A-C6A	124.3(2)	C5B-C4B-H4B	120.9	C10C-C11C-H11C	119.5
C8A-C7A-C6A	117.5(2)	C3B-C4B-H4B	120.9	C11B-C12B-C7B	120.7(3)
C9A-C8A-C7A	120.5(3)	C5C-C4C-C3C	119.3(3)	C11B-C12B-H12B	119.6
C9A-C8A-H8A	119.7	C5C-C4C-H4C	120.4	C7B-C12B-H12B	119.6
C7A-C8A-H8A	119.7	C3C-C4C-H4C	120.4	C11C-C12C-C7C	121.2(3)
C10A-C9A-C8A	121.9(3)	N1B-C5B-C4B	123.2(3)	C11C-C12C-H12C	119.4
C10A-C9A-H9A	119.1	N1B-C5B-H5B	118.4	C7C-C12C-H12C	119.4
C8A-C9A-H9A	119.1	C4B-C5B-H5B	118.4	C10B-C13B-H13D	109.5
C9A-C10A-C11A	117.5(3)	N1C-C5C-C4C	122.4(3)	C10B-C13B-H13E	109.5
C9A-C10A-C13A	120.5(3)	N1C-C5C-H5C	118.8	H13D-C13B-H13E	109.5
C11A-C10A-C13A	121.9(3)	C4C-C5C-H5C	118.8	C10B-C13B-H13F	109.5
C10A-C11A-C12A	121.3(3)	OB-C6B-N2B	123.4(3)	H13D-C13B-H13F	109.5
C10A-C11A-H11A	119.3	OB-C6B-C7B	121.3(3)	H13E-C13B-H13F	109.5
C12A-C11A-H11A	119.3	N2B-C6B-C7B	115.4(2)	C10C-C13C-H13G	109.5
C7A-C12A-C11A	120.6(3)	OC-C6C-N2C	123.7(2)	C10C-C13C-H13H	109.5
C7A-C12A-H12A	119.7	OC-C6C-C7C	121.6(2)	H13G-C13C-H13H	109.5
C11A-C12A-H12A	119.7	N2C-C6C-C7C	114.7(2)	C10C-C13C-H13I	109.5
C10A-C13A-H13A	109.5	C12B-C7B-C8B	117.7(3)	H13G-C13C-H13I	109.5
C10A-C13A-H13B	109.5	C12B-C7B-C6B	125.2(3)	H13H-C13C-H13I	109.5
H13A-C13A-H13B	109.5	C8B-C7B-C6B	117.1(3)	C5B-N1B-C1B	120.6(2)
C10A-C13A-H13C	109.5	C8C-C7C-C12C	118.0(3)	C5C-N1C-C1C	120.5(2)
H13A-C13A-H13C	109.5	C8C-C7C-C6C	117.0(3)	C6B-N2B-C2B	127.5(2)
H13B-C13A-H13C	109.5	C12C-C7C-C6C	124.9(3)	C6B-N2B-H2B	116.2
C5A-N1A-C1A	120.8(2)	C9B-C8B-C7B	120.8(3)	C2B-N2B-H2B	116.2
C6A-N2A-C2A	129.0(2)	C9B-C8B-H8B	119.6	C6C-N2C-C2C	127.6(2)
C6A-N2A-H2A	115.5	C7B-C8B-H8B	119.6	C6C-N2C-H2C	116.2
C2A-N2A-H2A	115.5	C9C-C8C-C7C	120.4(3)	C2C-N2C-H2C	116.2

68a

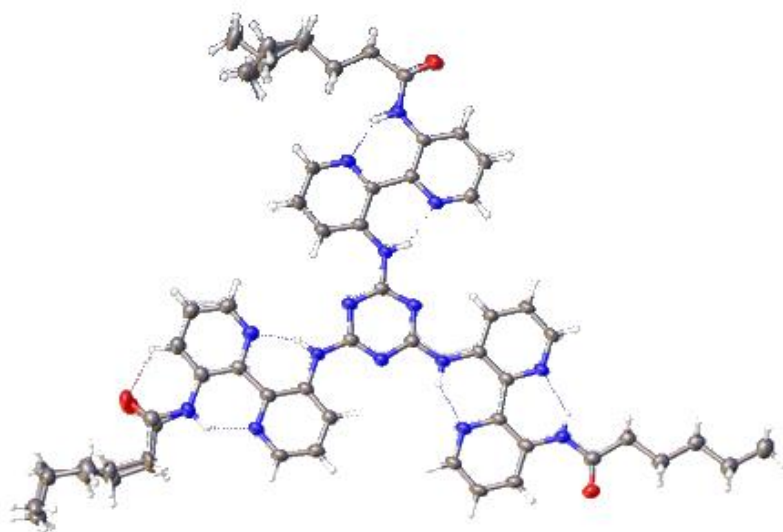


Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₄ O
Formula weight	284.36
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 9.789(4) Å α = 90 ° b = 7.8177(17) Å β = 98.84(3) ° c = 20.063(5) Å γ = 90 °
Volume	1517.1(8) Å ³
Z	4
Calculated density	1.245 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.081 mm ⁻¹
F(000)	608
Crystal size	0.24 × 0.06 × 0.03 mm
Theta range for data collection	3.60 to 27.50 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 9, -19 ≤ l ≤ 26
Reflections collected / unique	10289 / 3447 [R(int) = 0.0950]
Completeness to theta = 27.49	99.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.998 and 0.893
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3447 / 0 / 190
Goodness-of-fit on F ²	1.144
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0947, wR ₂ = 0.1470
R indices all data	R ₁ = 0.2213, wR ₂ = 0.1860
Largest diff. peak and hole	0.193 and -0.215 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å] and angles [°]

C1-N1	1.328(4)	N1-C1-C2	121.9(3)	C14-C13-H13B	109.1
C1-C2	1.375(5)	N1-C1-H1	119.0	H13A-C13-H13B	107.8
C1-H1	0.9300	C2-C1-H1	119.0	C15-C14-C13	113.5(3)
C2-C3	1.362(5)	C3-C2-C1	118.6(4)	C15-C14-H14A	108.9
C2-H2	0.9300	C3-C2-H2	120.7	C13-C14-H14A	108.9
C3-C4	1.398(5)	C1-C2-H2	120.7	C15-C14-H14B	108.9
C3-H3	0.9300	C2-C3-C4	121.4(3)	C13-C14-H14B	108.9
C4-N2	1.357(4)	C2-C3-H3	119.3	H14A-C14-H14B	107.7
C4-C5	1.426(4)	C4-C3-H3	119.3	C14-C15-C16	114.3(4)
C5-N1	1.345(4)	N2-C4-C3	119.1(3)	C14-C15-H15A	108.7
C5-C6	1.497(4)	N2-C4-C5	124.0(3)	C16-C15-H15A	108.7
C6-N3	1.340(4)	C3-C4-C5	116.9(3)	C14-C15-H15B	108.7
C6-C7	1.426(4)	N1-C5-C4	119.9(3)	C16-C15-H15B	108.7
C7-C8	1.389(5)	N1-C5-C6	116.5(3)	H15A-C15-H15B	107.6
C7-N4	1.404(4)	C4-C5-C6	123.6(3)	C15-C16-H16A	109.5
C8-C9	1.367(5)	N3-C6-C7	120.2(3)	C15-C16-H16B	109.5
C8-H8	0.9300	N3-C6-C5	115.3(3)	H16A-C16-H16B	109.5
C9-C10	1.364(5)	C7-C6-C5	124.5(3)	C15-C16-H16C	109.5
C9-H9	0.9300	C8-C7-N4	122.6(3)	H16A-C16-H16C	109.5
C10-N3	1.345(5)	C8-C7-C6	117.8(3)	H16B-C16-H16C	109.5
C10-H10	0.9300	N4-C7-C6	119.5(3)	C1-N1-C5	121.3(3)
C11-O1	1.223(4)	C9-C8-C7	120.6(3)	C4-N2-H1A	120.0
C11-N4	1.357(4)	C9-C8-H8	119.7	C4-N2-H2A	120.0
C11-C12	1.513(5)	C7-C8-H8	119.7	H1A-N2-H2A	120.0
C12-C13	1.514(5)	C10-C9-C8	118.5(3)	C6-N3-C10	119.7(3)
C12-H12A	0.9700	C10-C9-H9	120.8	C11-N4-C7	129.4(3)
C12-H12B	0.9700	C8-C9-H9	120.8	C11-N4-H3A	115.3
C13-C14	1.523(4)	N3-C10-C9	123.1(3)	C7-N4-H3A	115.3
C13-H13A	0.9700	N3-C10-H10	118.5		
C13-H13B	0.9700	C9-C10-H10	118.5		
C14-C15	1.507(5)	O1-C11-N4	123.8(3)		
C14-H14A	0.9700	O1-C11-C12	120.3(3)		
C14-H14B	0.9700	N4-C11-C12	115.9(3)		
C15-C16	1.518(5)	C11-C12-C13	119.6(3)		
C15-H15A	0.9700	C11-C12-H12A	107.4		
C15-H15B	0.9700	C13-C12-H12A	107.4		
C16-H16A	0.9600	C11-C12-H12B	107.4		
C16-H16B	0.9600	C13-C12-H12B	107.4		
C16-H16C	0.9600	H12A-C12-H12B	107.0		
N2-H1A	0.8600	C12-C13-C14	112.6(3)		
N2-H2A	0.8600	C12-C13-H13A	109.1		
N4-H3A	0.8600	C14-C13-H13A	109.1		
		C12-C13-H13B	109.1		

C3-triazine 72



Empirical formula	C ₅₁ H ₅₇ N ₁₅ O ₃
Formula weight	928.12
Temperature	149.97(15) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.7406(8) Å α = 76.158(6) ° b = 12.0542(9) Å β = 74.543(6) ° c = 19.1984(11) Å γ = 85.930(6) °
Volume	2326.0(3) Å ³
Z	2
Calculated density	1.325 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.699 mm ⁻¹
F ₀₀₀	984
Crystal size	0.2233 × 0.0087 × 0.0051 mm
2Theta range for data collection	7.56 to 133.2 deg.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -22 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	16198 / 8127 [R(int) = 0.0477]
Data / restraints / parameters	8127 / 14 / 713
Goodness-of-fit on F ²	1.060
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0658, wR2 = 0.1675
R indices all data	R1 = 0.1023, wR2 = 0.1911
Largest diff. peak and hole	0.25 and -0.26 e.Å ⁻³

Bond lengths [Å]

O68-C62	1.224(4)	C9-C10	1.395(4)
O26-C21	1.216(4)	C34-C35	1.420(4)
N48-C3	1.354(4)	C51-C52	1.371(4)
N48-C50	1.386(4)	C10-C11	1.371(5)
N28-C29	1.355(4)	C62-C63	1.513(4)
N28-C33	1.330(4)	C59-C58	1.372(4)
N27-C5	1.364(4)	C59-C60	1.368(4)
N27-C30	1.391(4)	C33-C32	1.374(4)
N4-C3	1.355(4)	C57-C56	1.410(4)
N4-C5	1.328(4)	C57-C58	1.413(4)
N14-C15	1.340(4)	C32-C31	1.383(4)
N14-C19	1.323(4)	C63-C64	1.515(4)
N6-C1	1.323(4)	C19-C18	1.381(4)
N6-C5	1.361(4)	C18-C17	1.370(4)
N54-C49	1.345(4)	C16-C17	1.390(4)
N54-C53	1.337(4)	C30-C31	1.392(4)
O47B-C41B	1.223(9)	C53-C52	1.373(4)
N20-C16	1.391(4)	C11-C12	1.383(4)
N20-C21	1.365(4)	C21-C22	1.508(5)
N2-C3	1.334(4)	C35-C36	1.382(5)
N2-C1	1.346(4)	C65-C64	1.521(4)
N61-C62	1.364(4)	C65-C66	1.518(4)
N61-C57	1.397(4)	C23-C22	1.516(4)
N55-C56	1.346(4)	C23-C24	1.525(5)
N55-C60	1.337(4)	C36-C37	1.380(5)
N39-C34	1.358(4)	C38-C37	1.374(5)
N39-C38	1.325(4)	C24-C4	1.516(7)
N7-C9	1.376(4)	C24-C6	1.574(8)
N7-C1	1.372(3)	C42B-C41B	1.527(6)
N13-C8	1.336(4)	C42B-C43B	1.527(7)
N13-C12	1.325(4)	C66-C67	1.522(5)
N40-C35	1.411(4)	C43B-C44B	1.513(6)
N40-C41B	1.365(7)	C44B-C999	1.532(6)
N40-C41A	1.40(3)	C4-C2	1.533(9)
C15-C8	1.498(4)	C6-C2	1.538(8)
C15-C16	1.438(4)	C41A-O47A	1.17(3)
C49-C50	1.423(4)	C41A-C42A	1.534(10)
C49-C56	1.511(4)	C42A-C44A	1.539(10)
C8-C9	1.438(4)	C44A-C13	1.539(10)
C29-C34	1.495(4)	C999-C7	1.532(6)
C29-C30	1.422(4)	C13-C14	1.536(10)
C50-C51	1.409(4)	C14-C1A	1.535(10)

Angles [°]

C3-N48-C50	131.8(2)	N6-C1-N7	121.8(3)	C21-C22-C23	119.5(3)
C33-N28-C29	120.6(3)	N2-C1-N7	111.9(2)	N39-C38-C37	122.8(3)
C5-N27-C30	132.9(3)	N4-C5-N27	122.1(3)	C18-C17-C16	121.0(3)
C5-N4-C3	114.2(2)	N4-C5-N6	125.8(3)	N13-C12-C11	122.1(3)
C19-N14-C15	121.8(2)	N6-C5-N27	112.1(3)	C23-C24-C6	105.9(4)
C1-N6-C5	113.8(3)	C11-C10-C9	120.7(3)	C4-C24-C23	119.7(5)
C53-N54-C49	120.9(3)	O68-C62-N61	124.2(3)	C4-C24-C6	30.3(4)
C21-N20-C16	128.7(3)	O68-C62-C63	122.5(3)	C43B-C42B-C41B	112.6(7)
C3-N2-C1	114.2(2)	N61-C62-C63	113.3(3)	C65-C66-C67	113.4(3)
C62-N61-C57	130.0(3)	C60-C59-C58	119.3(3)	C38-C37-C36	117.8(3)
C60-N55-C56	120.5(3)	N28-C33-C32	122.5(3)	O47B-C41B-N40	123.4(6)
C38-N39-C34	121.0(3)	N61-C57-C56	121.8(3)	O47B-C41B-C42B	122.3(7)
C1-N7-C9	131.9(2)	N61-C57-C58	120.7(3)	N40-C41B-C42B	114.4(5)
C12-N13-C8	121.7(3)	C56-C57-C58	117.4(3)	C44B-C43B-C42B	113.7(5)
C41B-N40-C35	129.1(4)	C33-C32-C31	118.7(3)	C43B-C44B-C999	112.9(5)
C41B-N40-C41A	21.9(10)	N55-C56-C49	115.1(3)	C24-C4-C2	102.7(7)
C41A-N40-C35	123.2(10)	N55-C56-C57	120.7(2)	C2-C6-C24	112.2(8)
N48-C3-N4	114.1(2)	C57-C56-C49	124.2(2)	N40-C41A-C42A	108.2(18)
N2-C3-N48	120.4(2)	C62-C63-C64	113.1(3)	O47A-C41A-N40	129(2)
N2-C3-N4	125.5(3)	N14-C19-C18	121.9(3)	O47A-C41A-C42A	123(2)
N14-C15-C8	116.5(2)	C17-C18-C19	118.6(3)	C41A-C42A-C44A	112.2(19)
N14-C15-C16	119.4(2)	N20-C16-C15	120.2(2)	C13-C44A-C42A	111.3(17)
C16-C15-C8	124.0(3)	C17-C16-N20	122.4(3)	C7-C999-C44B	115.8(6)
N54-C49-C50	120.5(2)	C17-C16-C15	117.4(3)	C14-C13-C44A	114.5(15)
N54-C49-C56	114.8(3)	C59-C58-C57	119.9(3)	C1A-C14-C13	106(2)
C50-C49-C56	124.7(2)	N27-C30-C29	119.0(3)		
N13-C8-C15	116.2(2)	N27-C30-C31	122.7(3)		
N13-C8-C9	119.4(3)	C31-C30-C29	118.3(3)		
C9-C8-C15	124.3(3)	N54-C53-C52	121.7(3)		
N28-C29-C34	115.1(3)	N55-C60-C59	122.1(3)		
N28-C29-C30	119.7(3)	C10-C11-C12	118.4(3)		
C30-C29-C34	125.2(3)	C32-C31-C30	120.1(3)		
N48-C50-C49	120.4(2)	O26-C21-N20	124.1(3)		
N48-C50-C51	122.3(3)	O26-C21-C22	120.2(3)		
C51-C50-C49	117.3(2)	N20-C21-C22	115.8(3)		
N7-C9-C8	119.5(3)	N40-C35-C34	120.1(3)		
N7-C9-C10	122.9(3)	C36-C35-N40	121.3(3)		
C10-C9-C8	117.6(3)	C36-C35-C34	118.6(3)		
N39-C34-C29	115.3(2)	C66-C65-C64	112.9(3)		
N39-C34-C35	118.9(3)	C51-C52-C53	119.5(3)		
C35-C34-C29	125.8(3)	C22-C23-C24	111.8(3)		
C52-C51-C50	120.1(3)	C63-C64-C65	113.3(3)		
N6-C1-N2	126.3(3)	C37-C36-C35	120.8(3)		

Annexe 3 :

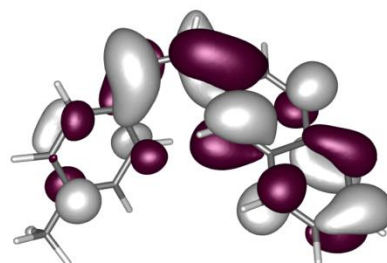
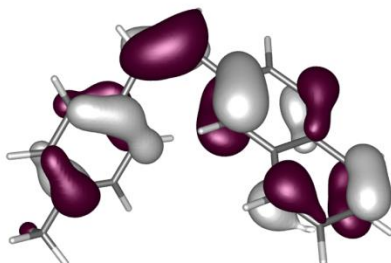
Calculs Théoriques

Orbitales frontières HOMO et LUMO

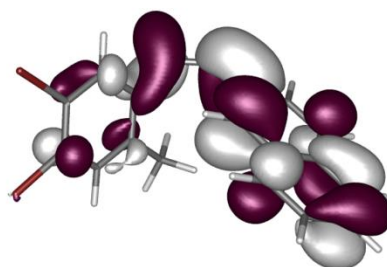
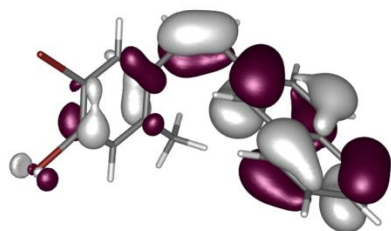
HOMO

LUMO

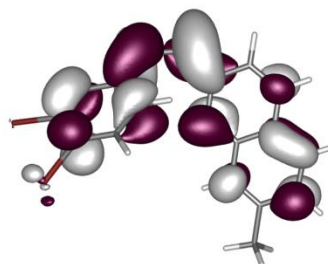
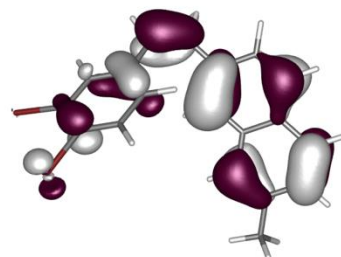
19



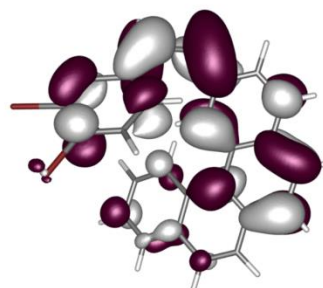
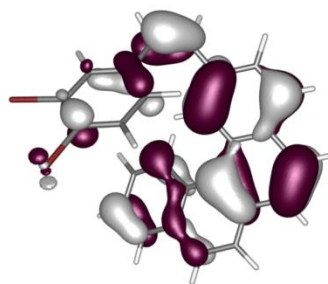
16



41



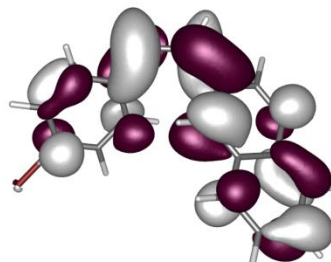
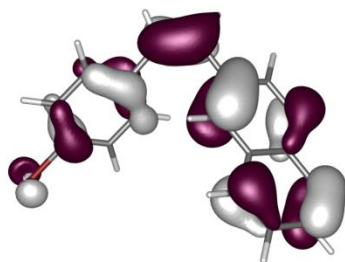
23



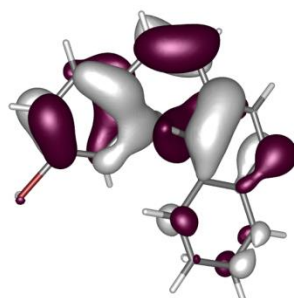
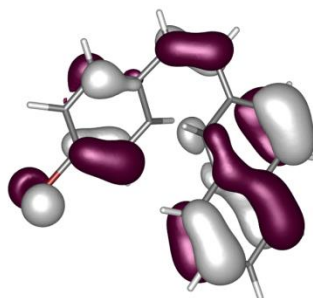
HOMO

LUMO

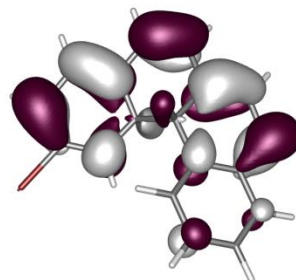
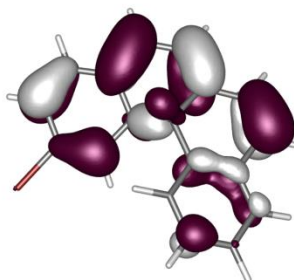
40



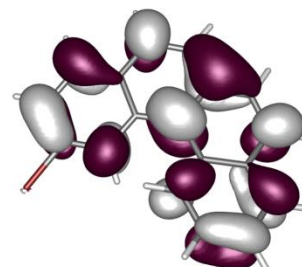
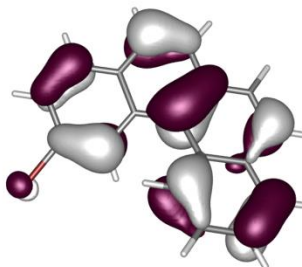
40TS

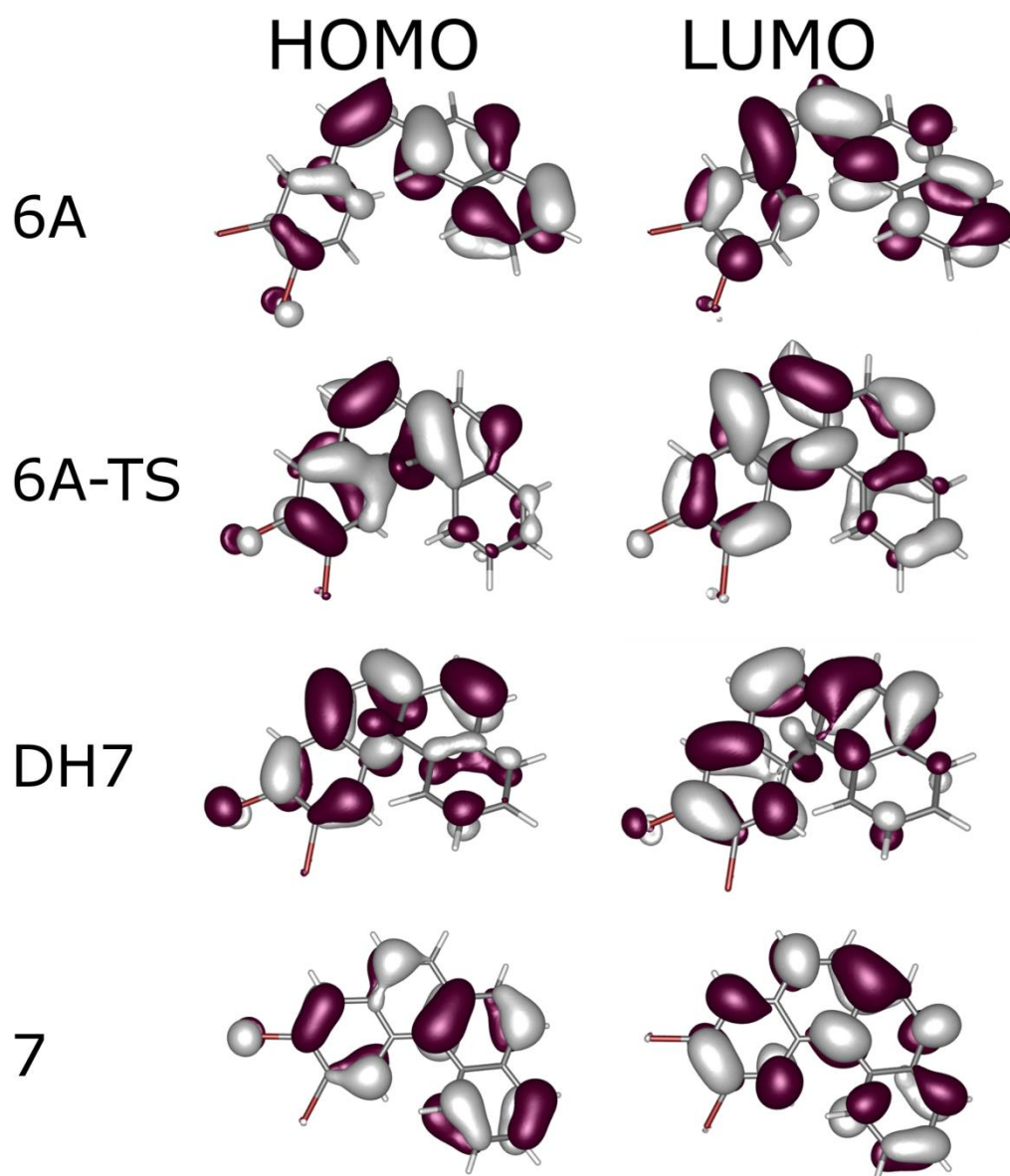


DH42



42

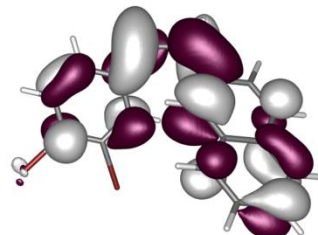
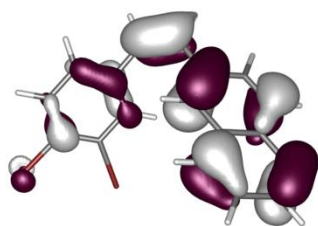




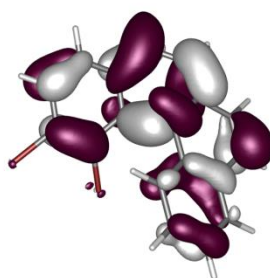
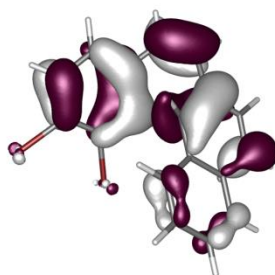
HOMO

LUMO

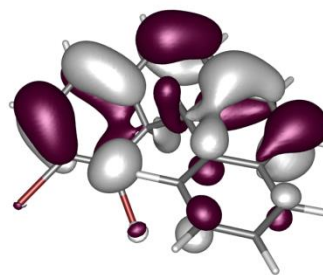
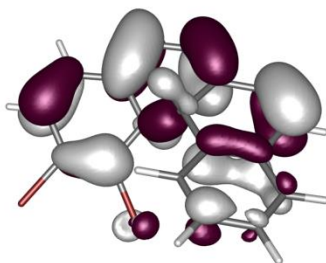
6B



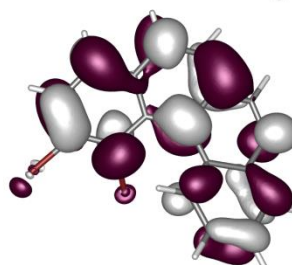
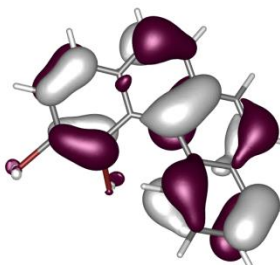
6B-TS



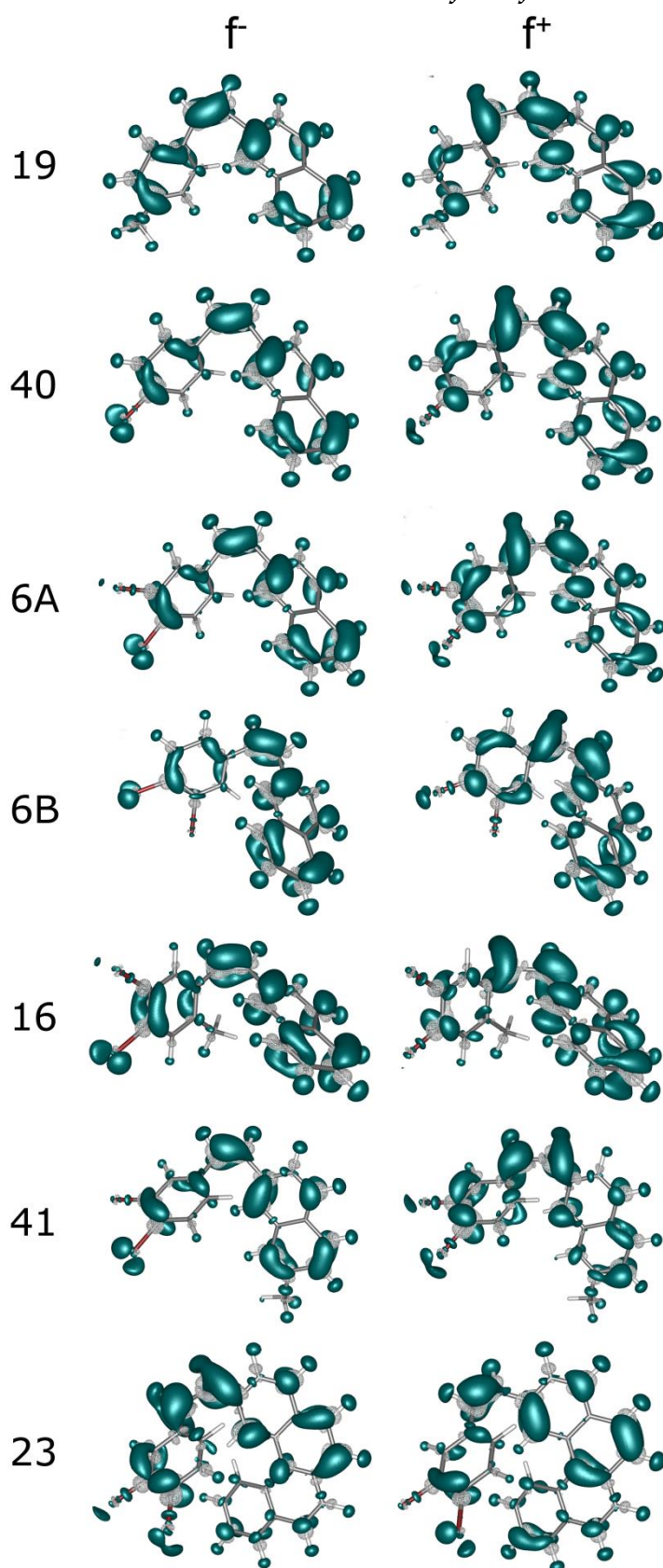
DH7'



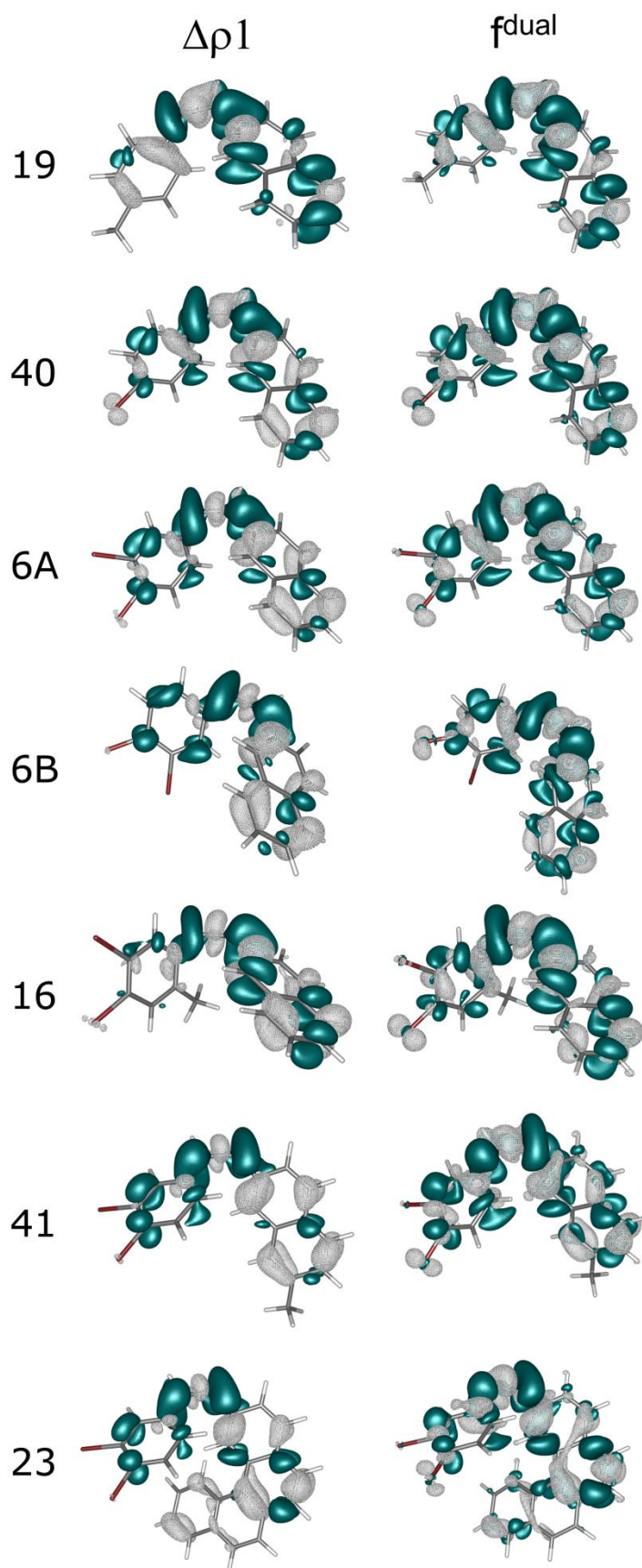
7'



Fonctions de Fukui f^+ et f^-



État de transition $\Delta\rho_1$ et fonction de Fukui f^{dual}



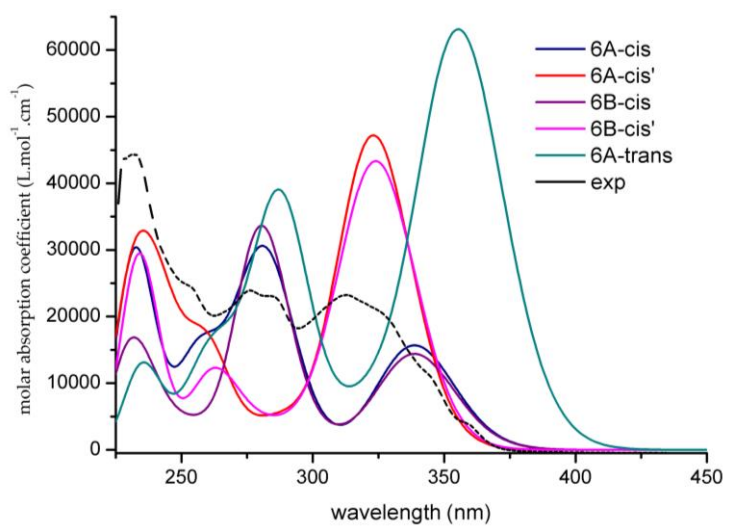
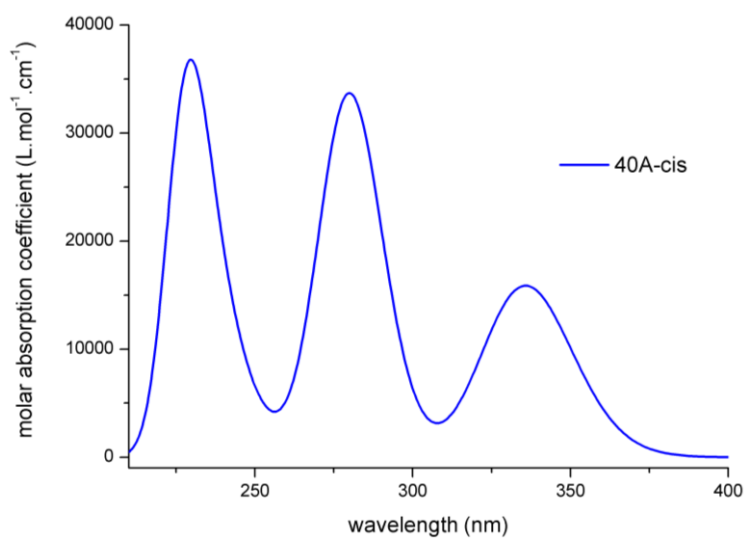
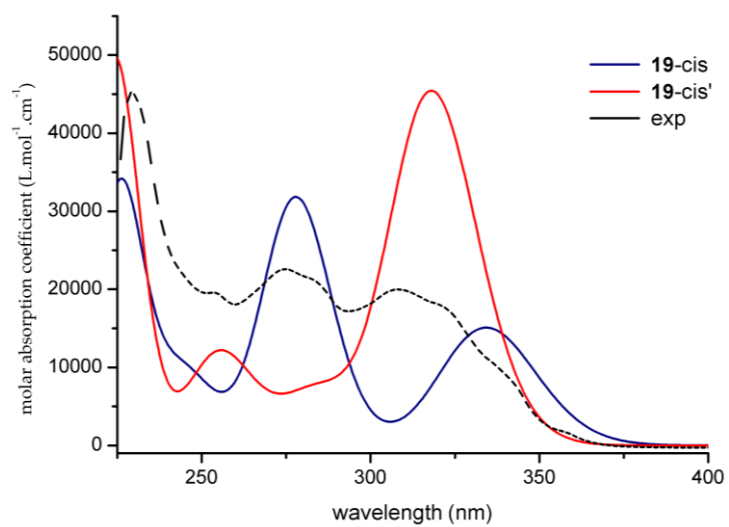
Contribution des coefficients de la LUMO des carbones d'intérêts

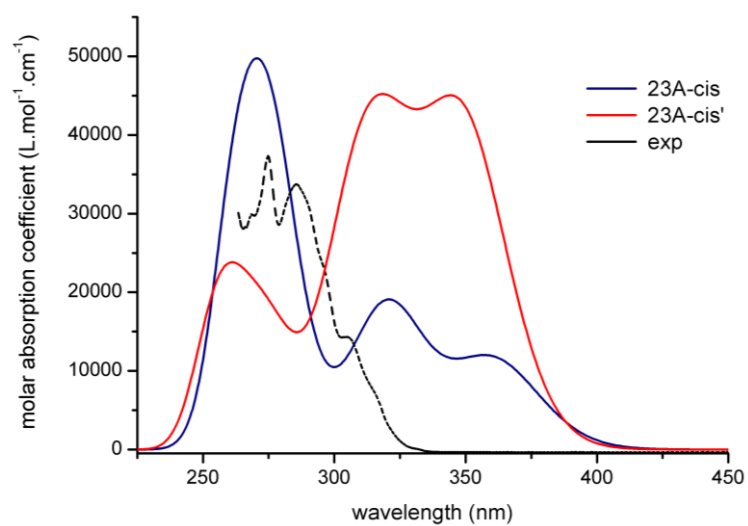
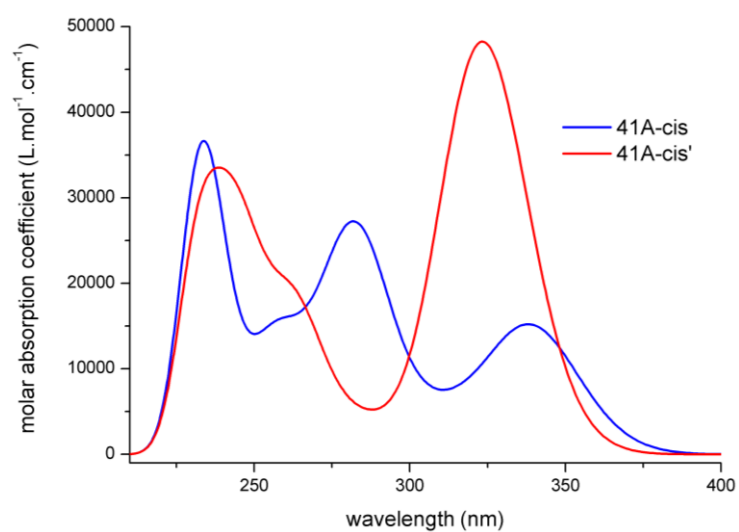
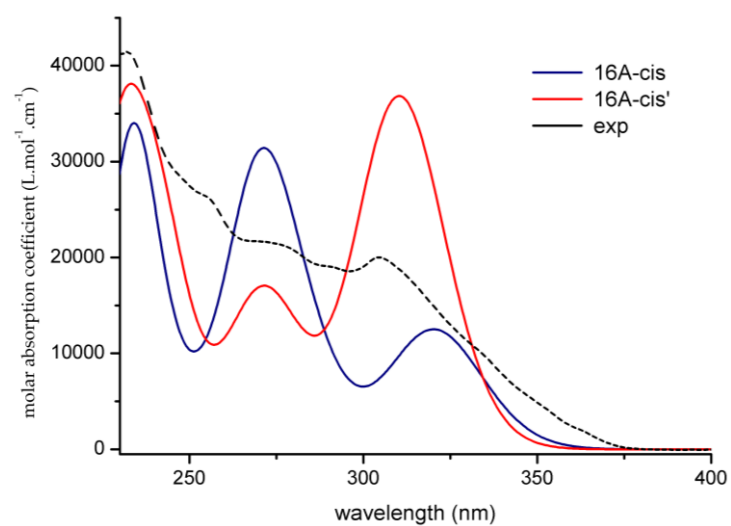
LUMO	x1	x2	y1	y2
19	14	0	4	2
40	14	0	6	3
6A	13	0	6	3
6B	12	0	4	6
16	16	0	X	2
41	12	0	6	4
23	11	0	4	3

Forme condensée de f^{dual} pour les carbones d'intérêts

	f_{x1}^{dual}	f_{x2}^{dual}	f_{y1}^{dual}	f_{y2}^{dual}
19	-0.0026	-0.0056	0.0023	0.0037
40				
6A	0.010	0.0039	-0.011	-0.0097
6B	0.0092	0.0057	-0.0067	-0.016
16	-0.0019	0.0014	X	-0.0084
41	0.018	0.0066	-0.015	-0.011
23	0.0068	0.0035	-0.011	-0.0092

Spectres d'absorption calculés





Énergies calculées par TD-DFT et excitations

19-cis	Wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Oscillator strength	MO transitions description
S ₀ → S ₁	29932	334	0.2075	H→L (98%)
S ₀ → S ₂	32640	306	0.0066	H-1→L (41%), H→L+1 (50%)
S ₀ → S ₃	35981	278	0.4296	H-1→L (53%), H→L+1 (40%)
S ₀ → S ₄	37542	266	0.0132	H-3→L (23%), H-2→L (16%), H→L+2 (25%), H→L+3 (20%)
S ₀ → S ₅	38158	262	0.0124	H-2→L (38%), H→L+2 (34%), H→L+3 (11%)
S ₀ → S ₆	39781	251	0.0249	H-1→L+1 (59%), H→L+3 (22%)
S ₀ → S ₇	40986	244	0.1036	H-3→L (54%), H→L+2 (25%), H→L+3 (12%)
S ₀ → S ₈	41557	241	0.0071	H→L+4 (87%)
S ₀ → S ₉	43342	231	0.0297	H-2→L+1 (33%), H-1→L+2 (21%), H-1→L+3 (12%)
S ₀ → S ₁₀	43550	230	0.0125	H-2→L+1 (10%), H→L+5 (36%), H→L+6 (24%)
S ₀ → S ₁₁	43707	229	0.0429	H→L+5 (23%), H→L+6 (57%)
S ₀ → S ₁₂	44023	227	0.0586	H→L+5 (24%), H→L+7 (39%)
S ₀ → S ₁₃	44450	225	0.3374	H-2→L (14%), H-1→L+1 (19%), H-1→L+3 (17%), H→L+3 (17%)
S ₀ → S ₁₄	44962	222	0.002	H-3→L+1 (23%), H-1→L+2 (26%), H-1→L+3 (14%), H→L+7 (12%)
S ₀ → S ₁₅	45926	218	0.0035	H→L+7 (26%), H→L+8 (52%)

40-cis	wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Oscillator strength	MO transitions description
S ₀ → S ₁	29805	336	0.219	H→L (98%)
S ₀ → S ₂	32572	307	0.0016	H-1→L (48%), H→L+1 (42%)
S ₀ → S ₃	35726	280	0.4556	H-1→L (46%), H→L+1 (48%)
S ₀ → S ₄	37042	270	0.0144	H-3→L (12%), H→L+2 (56%)
S ₀ → S ₅	37624	266	0.0025	H-2→L (45%), H→L+2 (21%), H→L+3 (23%)
S ₀ → S ₆	39546	253	0.0186	H-2→L (10%), H-1→L+1 (61%), H→L+3 (24%)
S ₀ → S ₇	41268	242	0.0384	H-3→L (19%), H→L+4 (51%)
S ₀ → S ₈	41414	241	0.0546	H-3→L (28%), H-1→L+2 (10%), H→L+2 (11%), H→L+4 (34%)
S ₀ → S ₉	42628	235	0.0871	H-3→L (11%), H-2→L (12%), H-2→L+1 (33%), H-1→L+3 (12%)
S ₀ → S ₁₀	43269	231	0.0046	H→L+5 (69%)
S ₀ → S ₁₁	43775	228	0.3631	H-1→L+1 (13%), H-1→L+3 (18%), H→L+3 (24%), H→L+8 (12%)
S ₀ → S ₁₂	44019	227	0.0199	H-3→L (11%), H-2→L+1 (13%), H-1→L+2 (19%), H-1→L+3 (13%), H→L+8 (19%)
S ₀ → S ₁₃	44345	226	0.0386	H-1→L+2 (31%), H→L+8 (30%)
S ₀ → S ₁₄	44667	224	0.0079	H→L+6 (73%)
S ₀ → S ₁₅	45384	220	0.0046	H→L+7 (86%)
S ₀ → T ₁	18642	536	0.0	H-1→L+1 (11%), H→L (79%)
S ₀ → T ₂	23107	433	0.0	H-1→L (36%), H→L+1 (34%)
S ₀ → T ₃	29278	342	0.0	H-3→L+2 (13%), H-2→L (21%), H-1→L+1 (28%), H→L+3 (15%)
S ₀ → T ₄	31073	322	0.0	H-1→L (42%), H→L+1 (32%)
S ₀ → T ₅	31699	315	0.0	H-2→L+1 (13%), H-1→L+1 (24%), H→L+1 (16%), H→L+2 (11%)

6A-cis	wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Oscillator strength	MO transitions description
S ₀ → S ₁	29535	339	0.2156	H→L (98%)
S ₀ → S ₂	32454	308	0.0103	H-1→L (51%), H→L+1 (38%)
S ₀ → S ₃	35252	284	0.2966	H-1→L (33%), H→L+1 (38%), H→L+2 (12%)
S ₀ → S ₄	36236	276	0.1369	H-3→L (14%), H→L+1 (14%), H→L+2 (46%)
S ₀ → S ₅	37341	268	0.0241	H-3→L (11%), H-2→L (48%), H→L+4 (29%)
S ₀ → S ₆	38016	263	0.0017	H-1→L+3 (12%), H→L+3 (78%)
S ₀ → S ₇	38987	256	0.1962	H-3→L (19%), H-2→L (24%), H→L+2 (28%), H→L+4 (11%)
S ₀ → S ₈	39429	254	0.0031	H-3→L (17%), H-1→L+1 (54%), H→L+2 (10%), H→L+4 (15%)
S ₀ → S ₉	42145	237	0.0417	H-3→L (23%), H-2→L+1 (27%), H-1→L+2 (30%)
S ₀ → S ₁₀	42813	234	0.1151	H-1→L+2 (10%), H→L+5 (37%)
S ₀ → S ₁₁	43000	233	0.1575	H-3→L+1 (11%), H-1→L+2 (10%), H→L+5 (20%)
S ₀ → S ₁₂	43451	230	0.1071	H-2→L+1 (24%), H-1→L+2 (16%), H-1→L+4 (23%), H→L+4 (11%)
S ₀ → S ₁₃	43469	230	0.001	H-4→L (82%)
S ₀ → S ₁₄	436866	229	0.0112	H-3→L+3 (16%), H-2→L+3 (32%), H→L+5 (30%)
S ₀ → S ₁₅	441301	227	0.0035	H-5→L (19%), H-3→L+3 (10%), H-1→L+3 (10%), H→L+7 (11%), H→L+8 (31%)
S ₀ → T ₁	18500	541	0.0	H-1→L+1 (10%), H→L (78%)
S ₀ → T ₂	23078	433	0.0	H-1→L (35%), H→L+1 (32%)
S ₀ → T ₃	28801	347	0.0	H-2→L (18%), H-1→L+1 (20%), H→L+4 (13%)
S ₀ → T ₄	30721	326	0.0	H-1→L (43%), H-1→L+4 (10%), H→L+1 (18%)
S ₀ → T ₅	31296	320	0.0	H-1→L+1 (24%), H→L+1 (25%), H→L+2 (18%)

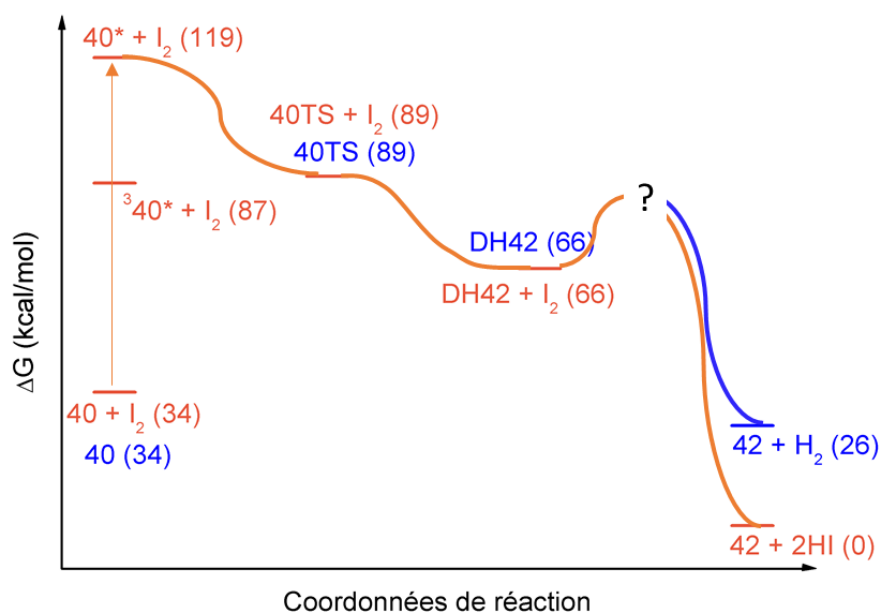
6B-cis	wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Oscillator strength	MO transitions description
S ₀ → S ₁	29526	339	0.1973	H→L (98%)
S ₀ → S ₂	32473	308	0.0204	H-1→L (56%), H→L+1 (33%)
S ₀ → S ₃	35588	281	0.2008	H-2→L (20%), H-1→L (22%), H→L+1 (28%), H→L+2 (16%)
S ₀ → S ₄	35725	280	0.259	H-2→L (19%), H-1→L (14%), H→L+1 (30%), H→L+2 (19%)
S ₀ → S ₅	37286	268	0.0074	H-2→L (27%), H→L+2 (38%), H→L+4 (14%)
S ₀ → S ₆	38335	261	0.0029	H-1→L+3 (12%), H→L+3 (76%)
S ₀ → S ₇	39038	256	0.0217	H-3→L (47%), H→L+2 (18%), H→L+4 (19%)
S ₀ → S ₈	39364	254	0.0237	H-3→L (15%), H-1→L+1 (54%), H→L+4 (15%)
S ₀ → S ₉	41527	241	0.0571	H-2→L (10%), H-1→L+1 (18%), H-1→L+2 (38%)
S ₀ → S ₁₀	42139	237	0.0092	H-2→L+3 (29%), H-1→L+2 (10%), H-1→L+3 (32%), H→L+3 (12%)
S ₀ → S ₁₁	42619	235	0.0546	H-2→L+1 (41%), H-1→L+2 (16%)
S ₀ → S ₁₂	43004	233	0.0034	H→L+5 (92%)
S ₀ → S ₁₃	43078	232	0.0001	H-4→L (93%)
S ₀ → S ₁₄	43653	229	0.1521	H-3→L+1 (10%), H-1→L+4 (34%), H→L+4 (18%)
S ₀ → S ₁₅	44245	226	0.0087	H-5→L (28%), H→L+8 (46%)
S ₀ → T ₁	18596	538	0.0	H-1→L+1 (10%), H→L (76%)
S ₀ → T ₂	23087	433	0.0	H-1→L (34%), H→L+1 (33%)
S ₀ → T ₃	28823	347	0.0	H-2→L (13%), H-1→L+1 (25%), H→L+4 (12%)
S ₀ → T ₄	30683	326	0.0	H-1→L (45%), H-1→L+4 (10%), H→L+1 (17%)
S ₀ → T ₅	31637	316	0.0	H-1→L+1 (16%), H→L+1 (23%), H→L+2 (22%)

16A-cis	wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Oscillator strength	MO transitions description
S ₀ → S ₁	31199	321	0.168	H→L (96%)
S ₀ → S ₂	33038	303	0.0112	H-2→L (10%), H-1→L (45%), H→L+1 (35%)
S ₀ → S ₃	35335	283	0.1133	H-2→L (21%), H-1→L (43%), H→L+1 (25%)
S ₀ → S ₄	37058	270	0.363	H-2→L (49%), H→L+1 (35%), H→L+4 (10%)
S ₀ → S ₅	37286	268	0.0155	H-3→L (29%), H→L+2 (40%)
S ₀ → S ₆	39029	256	0.0027	H-1→L+3 (27%), H→L+3 (49%)
S ₀ → S ₇	39326	254	0.0061	H-3→L (37%), H→L+2 (38%), H→L+4 (11%)
S ₀ → S ₈	39938	250	0.0618	H-1→L+1 (57%), H→L+2 (10%), H→L+4 (19%)
S ₀ → S ₉	41306	242	0.0043	H-3→L (13%), H-2→L+1 (47%), H-1→L+2 (13%)
S ₀ → S ₁₀	42244	237	0.0234	H-2→L+3 (33%), H-1→L+3 (17%), H→L+3 (26%)
S ₀ → S ₁₁	42761	234	0.3793	H-3→L+1 (12%), H-2→L+2 (13%), H-1→L+1 (18%), H→L+4 (19%)
S ₀ → S ₁₂	43067	232	0.0464	H-2→L+1 (22%), H-1→L+2 (29%), H→L+5 (13%)
S ₀ → S ₁₃	43625	229	0.01	H-1→L+2 (10%), H→L+5 (66%)
S ₀ → S ₁₄	43999	227	0.0073	H-5→L (18%), H→L+6 (57%)
S ₀ → S ₁₅	44320	226	0.0072	H-3→L+3 (35%), H-1→L+3 (26%), H→L+3 (14%)

41A-cis	wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Oscillator strength	MO transitions description
S ₀ → S ₁	29498	339	0.2023	H→L (98%)
S ₀ → S ₂	32155	311	0.0631	H-1→L (68%), H→L+1 (22%)
S ₀ → S ₃	35140	285	0.2776	H-1→L (19%), H→L+1 (53%), H→L+2 (10%)
S ₀ → S ₄	36306	275	0.1179	H-3→L (15%), H→L+1 (17%), H→L+2 (47%)
S ₀ → S ₅	37217	269	0.011	H-2→L (54%), H→L+4 (29%)
S ₀ → S ₆	37873	264	0.0011	H-2→L+3 (10%), H-1→L+3 (11%), H→L+3 (76%)
S ₀ → S ₇	38487	260	0.0676	H-2→L (19%), H-1→L+1 (42%), H→L+4 (20%)
S ₀ → S ₈	39159	255	0.1223	H-3→L (35%), H-1→L+1 (17%), H→L+2 (34%)
S ₀ → S ₉	41737	240	0.0664	H-3→L (24%), H-2→L+1 (12%), H-1→L+2 (48%)
S ₀ → S ₁₀	42560	235	0.0449	H-2→L+3 (11%), H-1→L+3 (18%), H→L+5 (45%)
S ₀ → S ₁₁	42902	233	0.1593	H-3→L+1 (12%), H-2→L+1 (10%), H-1→L+2 (21%), H-1→L+4 (11%)
S ₀ → S ₁₂	43008	233	0.247	H-2→L+1 (24%), H-1→L+4 (24%), H→L+4 (22%)
S ₀ → S ₁₃	43441	230	0.0014	H-2→L+3 (13%), H-1→L+3 (24%), H→L+3 (11%), H→L+5 (41%)
S ₀ → S ₁₄	43608	229	0.0072	H-4→L (86%)
S ₀ → S ₁₅	437532	229	0.0038	H-3→L+3 (51%), H-2→L+3 (15%), H-1→L+3 (24%)

23A-cis	wavenumber (cm ⁻¹)	wavelength (nm)	Oscillator strength	MO transitions description
S ₀ → S ₁	27640	362	0.1231	H->L (94%)
S ₀ → S ₂	28222	354	0.0361	H-1->L (62%), H->L+1 (27%)
S ₀ → S ₃	31121	321	0.2393	H-1->L (26%), H->L+1 (57%)
S ₀ → S ₄	32820	305	0.0389	H-1->L+1 (60%), H->L+2 (22%)
S ₀ → S ₅	33428	299	0.0086	H-2->L (56%), H->L+2 (26%)
S ₀ → S ₆	34853	287	0.0069	H-3->L (12%), H-1->L+2 (19%), H->L+3 (37%)
S ₀ → S ₇	35869	279	0.1039	H-2->L (13%), H-2->L+1 (11%), H-1->L+2 (28%), H->L+3 (26%)
S ₀ → S ₈	36203	276	0.365	H-3->L (13%), H-2->L (15%), H-1->L+1 (16%), H->L+2 (32%)
S ₀ → S ₉	37634	266	0.0197	H-5->L (14%), H->L+4 (28%), H->L+5 (13%)
S ₀ → S ₁₀	37691	265	0.0208	H-3->L (13%), H-2->L+1 (17%), H->L+4 (32%)
S ₀ → S ₁₁	37987	263	0.2317	H-3->L (19%), H-1->L+3 (13%), H->L+3 (20%), H->L+4 (10%)
S ₀ → S ₁₂	38111	262	0.1379	H-2->L+1 (35%), H-1->L+2 (26%), H->L+6 (11%)
S ₀ → S ₁₃	38707	258	0.0165	H-4->L (27%), H-3->L (15%), H-1->L+3 (45%)
S ₀ → S ₁₄	39030	256	0.0178	H-4->L (29%), H-1->L+3 (21%), H->L+6 (24%)
S ₀ → S ₁₅	39838	251	0.0155	H-4->L (16%), H->L+5 (51%)

Diagramme énergétique



Thèse de Doctorat

Caroline MELAN

**Chiralité hélicoïdale (supra)moléculaire
dans les tétrathiafulvalènes (TTF)**

Résumé

Lors de ce travail de thèse nous nous sommes intéressés à deux thèmes principaux dans le but de fabriquer des matériaux conducteurs chiraux : la synthèse de TTF-hélicènes présentant une chiralité hélicoïdale moléculaire, ainsi que l'obtention de molécules de symétrie 3 à base de TTF ayant la capacité à former des auto-assemblages supramoléculaires hélicoïdaux.

Dans la partie TTF-hélicène, plusieurs tailles d'hélicènes ont été envisagées avec pour objectif d'obtenir des énantiomères stables et séparables. Ils ont été caractérisés par diffraction de rayons X, de même que les sels obtenus par électrocristallisation. De plus, une étude théorique de la réaction de photocyclisation des stilbènes en hélicènes a été menée pour comprendre sa régiosélectivité.

Les molécules de symétrie 3 sont composées d'un cœur BTA-DABP sur lequel sont fixés des TTF avec leurs substituants chiraux. L'assemblage colonnaire des molécules est étudié par CD et les fibres formées sont observées par microscopie ce qui permet de déterminer leur hélicité. On varie le cœur ainsi que les groupements fixés dessus.

Mots clés

Chimie supramoléculaire, TTF, chiralité hélicoïdale, matériaux conducteurs, hélicène, symétrie C₃

Abstract

In this work, we have been interested in two different topics to make chiral conducting materials: the synthesis of TTF-helicenes, with molecular helical chirality, as well as the formation of three-fold symmetry molecules based on TTF units able to self-assemble into supramolecular helical aggregates.

For the TTF-helicenes, several lengths of helicenes are considered in order to form stable and separable enantiomers. They are characterized by X-ray diffraction just as the salts that are obtained by electrocrystallization. Moreover, a theoretical study of the photocyclisation reaction of stilbenes into helicenes was performed to understand its regioselectivity.

The three-fold symmetry molecules are composed of a BTA-DABP core on which TTF with chiral substituents are fixed. The assembly into columnar aggregates is followed by CD and the fibers formed are observed by microscopy in order to determine their helicity. Variation of the core and the substituents are made.

Key Words

Supramolecular chemistry, TTF, helical chirality, conducting materials, helicene, three-fold